



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

GEOVANA LIRA SANTANA

**ESTUDO COMPARATIVO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA
PARA DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA
PELAS TÉCNICAS DE SEDIMENTAÇÃO E DIFRAÇÃO À LASER**

**JOÃO PESSOA/ PB
Novembro / 2017**

GEOVANA LIRA SANTANA

**ESTUDO COMPARATIVO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA
PARA DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA
PELAS TÉCNICAS DE SEDIMENTAÇÃO E DIFRAÇÃO À LASER**

Monografia Apresentada ao Curso de
Engenharia de Materiais da Universidade Federal
da Paraíba – UFPB, em cumprimento às
exigências para conclusão da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof^o. Dr. Heber Sivini Ferreira

JOÃO PESSOA/ PB
Novembro / 2017.

S232e Santana, Geovana Lira

Estudo comparativo através da análise de variância para determinação da distribuição granulométrica pelas técnicas de sedimentação e difração a laser./ Geovana Lira Santana./ – João Pessoa, 2017.

83f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais)
Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Distribuição do tamanho de partícula 2. Sedimentação 3. Método do densímetro 4. Método de difração a laser. I. Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2.ed.566:658(043)

GEOVANA LIRA SANTANA

**ESTUDO COMPARATIVO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA
DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PELAS TÉCNICAS
DE SEDIMENTAÇÃO E DIFRAÇÃO À LASER.**

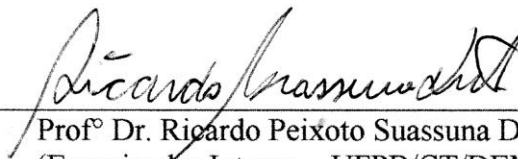
Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharela em Engenharia de Materiais.

Apresentada e aprovada pela banca examinadora em 01/12/2017

BANCA EXAMINADORA



Profº Dr. Heber Sivini Ferreira
(Orientador – UFPB)



Profº Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
(Examinador Interno – UFPB/CT/DEMat)



Profº Dr. Givanildo Alves de Azeredo
(Examinador Interno – UFPB/CT/DECA)

*À Deus, acima de tudo, pela força concebida.
À minha família (Joana, Jeova e Gabriela) por
todo apoio ofertado. À minha amiga Camila e
ao orientador Professor Dr. Heber Sivini que
acreditaram na minha capacidade e me
incentivaram a realizar este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por ter me dado força, saúde e paciência para superar as dificuldades da caminhada acadêmica.

A minha família, por todo o apoio nas horas difíceis, de desânimo e cansaço, e por me fazer acreditar que posso alçar vôos cada vez mais altos;

Ao meu orientador, Heber Sivini, que aceitou de imediato a orientação desta pesquisa e a fez com muita dedicação e disponibilidade. Obrigado por todo incentivo e confiança, como também, por todas as cobranças e críticas, estas me fizeram mais responsável e disciplinada e proporcionaram a construção de um trabalho de qualidade.

A minha amiga Camila, pela ajuda durante toda a graduação, e principalmente no desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço por sempre me lembrar de que posso ser melhor e alcançar cada vez mais e por me fazer entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

A todos os professores do DEMAT, de maneira especial a professora Sheila Alves, que devido ao tamanho amor e dedicação durante a disciplina de ICM, me fez decidir continuar a graduação de Engenharia de Materiais e ao Professor Ricardo Dutra, por abrir as portas para o meu ingresso na pesquisa científica.

Ao Professor Givanildo Azeredo, a Danilo Maia e ao LAPAV pela contribuição com aparelhagem e instrumentos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa, como também, em toda a disponibilidade de ajudar e contribuir com a mesma.

Ao meu amor e parceiro, Taynam, por toda a paciência e compreensão, principalmente nos momentos que eu precisei me ausentar. Obrigado por sempre me ajudar a manter o foco e não desistir.

Aos meus amigos de longa data, aos de pouco tempo e companheiros de trabalho, em especial Ingridy, Renata, Cinthya, Laisa e Wylliane que fizeram parte da minha formação e que, com certeza vão continuar presentes na minha vida.

A todos, que direta ou indiretamente me ajudaram na construção deste trabalho.

RESUMO

A análise granulométrica é uma ferramenta básica no processo de caracterização dos materiais particulados, que pode ser obtida por inúmeros métodos. Porém, estas técnicas são baseadas em princípios físicos diferentes, que geram resultados diferentes, ocasionando dúvidas quanto à sua aplicabilidade e reprodutibilidade. O método do densímetro é o mais aplicado no estudo de solos e baseia-se na lei de Stokes, que relaciona o tamanho da partícula com a velocidade de sedimentação em um meio líquido. O método de difração a laser, por sua vez, é uma técnica rápida e prática na análise do tamanho de partícula e sua distribuição, e tem como princípio físico o efeito da difração a laser, que utiliza a variação angular causada na intensidade da luz incidente à medida que o feixe interage com as partículas dispersas em um fluido. O objetivo foi estudar dois métodos de determinação da distribuição granulométrica, uniformizando a preparação de amostras seguindo os padrões da Norma Brasileira (NBR 7181). Foram utilizadas cinco amostras formuladas com de caulim e quartzo passantes na peneira #200 a fim de representar a fração fina do solo, em que as composições variavam de 100% a 0% o teor de caulim e foram preparadas de acordo com a norma brasileira NBR7181. O material em estudo foi caracterizado por difração de raios X, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e fluorescência de raios X. Os resultados dos métodos foram comparados estatisticamente por análise de variância, através do teste F e correlacionados pelo coeficiente de correlação obtido por regressão linear. Foi possível obter a curva de distribuição granulométrica de cada amostra para cada método em estudo, como também suas respectivas frações argila, silte e areia. A comparação entre o método de difração a laser com e sem preparação de amostra indicou que, estatisticamente, não há diferença na utilização dos métodos em estudo. Já a comparação entre o método do densímetro e o método de difração a laser com preparação de amostra relatou o mesmo, exceto para a composição CAU25. Os resultados de correlação mostraram uma forte dependência entre o método do densímetro e o método de difração a laser com preparação de amostra, indicando uma correlação linear e direta com confiança de 95%.

Palavras-chave: distribuição do tamanho de partícula, sedimentação, método do densímetro, método de difração a laser.

ABSTRACT

The granulometric analysis is a basic tool in the process of characterization of the particulate materials, which can be obtained by numerous methods. However, these techniques are based on different physical principles, which generate different results, causing doubts as to its applicability and reproducibility. The densimeter method is the most applied in the study of soils and is based on the law of Stokes, which relates the size of the particle with the sedimentation velocity in a liquid medium. The laser diffraction method, in turn, is a fast and practical technique in the analysis of particle size and its distribution, and has as physical principle the effect of the laser diffraction, which uses the angular variation caused in the intensity of the incident light as the beam interacts with the particles dispersed in a fluid. The objective was to study two methods of determining the granulometric distribution, standardizing the preparation of samples following the Brazilian Standard (NBR 7181). Five kaolin and quartz formulated samples were used in the # 200 sieve to represent the fine fraction of the soil, where the compositions varied from 100% to 0% the kaolin content and were prepared according to the Brazilian standard NBR7181 . The study material was characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and X-ray fluorescence. The results of the methods were compared statistically by analysis of variance through the F test and correlated by the correlation coefficient obtained by linear regression . It was possible to obtain the granulometric distribution curve of each sample for each method under study, as well as its respective clay, silt and sand fractions. The comparison between the laser diffraction method with and without sample preparation indicated that, statistically, there was no difference in the use of the methods under study. The comparison between the densimeter method and the laser diffraction method with sample preparation reported the same, except for the composition CAU25. The correlation results showed a strong dependence between the densimeter method and the laser diffraction method with sample preparation, indicating a direct and direct correlation with 95% confidence.

Key words: particle size distribution, densimeter method, laser diffraction method.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações contendo caulim e quartzo estudados neste trabalho	40
Tabela 2 - Composição Química (% em massa) das composições utilizadas neste estudo.....	50
Tabela 3 - Diâmetro de partículas das composições em estudo pelo método do densímetro..	54
Tabela 4 -Frações argila, silte e areia para cada composição em estudo pelo método do densímetro.	54
Tabela 5 - Diâmetro de Partículas das composições em estudo pelo método de difração a laser (com preparação de amostras)	56
Tabela 6 - Frações argila, silte e areia para cada composição em estudo pelo método de difração a laser (com preparação de amostra).	57
Tabela 7 - Diâmetro de Partículas das composições em estudo pelo método de difração a laser (SEM preparação de amostras).....	59
Tabela 8 - Frações argila, silte e areia para cada composição em estudo pelo método de difração a laser (SEM preparação de amostra).....	59

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Faixas de tamanho recomendadas para cada método de determinação de tamanho de partículas.....	19
Quadro 2 - Classificação das frações de solo quanto pelo diâmetro das partículas	21
Quadro 3 - Classificação da Correlação	48
Quadro 4 - Resultado para análise estatística para correlação entre os métodos do densímetro e difração a laser (Com preparação de amostra).....	65
Quadro 5 - Resultado para análise estatística para correlação entre os métodos de difração a laser COM e SEM preparação de amostra.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Equilíbrio de forças durante a sedimentação de uma partícula em um fluido Newtoniano com fluxo laminar	22
Figura 2 - Interação do raio de luz com uma partícula esférica, (a) ângulos difratados e (b) um padrão de difração	27
Figura 3 - Fluxograma das etapas da realização do trabalho.....	41
Figura 4 - Difração de raios X das composições em estudo.....	49
Figura 5 - Curvas TG das composições em estudo.	51
Figura 6 - Curvas DTA das composições em estudo.	52
Figura 7 - Curvas de distribuição granulométrica para as composições em estudo pelo método do densímetro; a) Volume Cumulativo e b) Volume incremental.....	55
Figura 8 - Curvas de distribuição granulométrica para as composições em estudo pelo método de difração a laser COM preparação de amostras; a) Volume Cumulativo e b) Volume incremental.	57
Figura 9 - Curvas de distribuição granulométrica para as composições em estudo pelo método de difração a laser SEM preparação de amostras; a) Volume Cumulativo e b) Volume incremental.	59
Figura 10 - Curvas da distribuição cumulativa do tamanho das partículas obtidos pelos métodos em estudo para cada composição.	61
Figura 11 - Curvas da distribuição incremental do tamanho das partículas obtidos pelos métodos em estudo para cada composição.	62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 100	68
Gráfico 2 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 75	69
Gráfico 3 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 50	69
Gráfico 4 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 25	70
Gráfico 5 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - QUARTZO	71
Gráfico 6 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU100.....	72
Gráfico 7 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU75.....	73
Gráfico 8 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU50.....	73
Gráfico 9 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU25.....	74
Gráfico 10 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – QUARTZO	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR – Norma Brasileira

DRX - Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

ATG – Análise Termogravimétrica

DTA – Análise Térmica Diferencial

AG – Análise Granulométrica

RN - Número de Reynolds

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Análise do tamanho de partículas	18
3.2 Análise da distribuição de tamanho de partículas	20
3.3 Técnicas para análise granulométrica	21
3.3.1 Método da sedimentação (Lei de Stokes).....	21
3.3.2 Método de difração a laser	25
3.4 Comparação entre as técnicas de análise de tamanho de partículas	29
3.5 Técnicas de preparação das amostras	33
3.6 Análise de variância.....	35
3.6.1 Teste de hipóteses e teoria do intervalo de confiança	36
3.6.2 Análise de correlações	37
4. EXPERIMENTAL	40
4.1 Materiais	40
4.2 Métodos	40
4.2.1 Caracterização microestrutural	42
4.2.2 Métodos de comparação	46
4.2.3 Métodos de correlação.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Difração de raios X (DRX).....	49
5.2 Composição química por fluorescência de raios X.....	50
5.3 Análise termogravimétrica (TG).....	51
5.4 Análise térmica diferencial (DTA)	52
5.5 Análise granulométrica pelo método do densímetro	53
5.6 Análise granulométrica por difração a laser com preparação de amostra	56
5.7 Análise granulométrica por difração a laser sem preparação de amostra.....	58
5.8 Comparação entre os métodos em estudo.....	61
5.9 Análise de variância entre os métodos do densímetro e difração a laser (COM preparação de Amostra).	65

5.10	Análise de variância entre os métodos de difração a laser com e sem preparação de amostra.....	66
5.11	Análise da correlação da distribuição granulométrica pelo método do densímetro com o método de difração a laser com preparação de amostra.....	67
5.11.1	Composição CAU100.....	68
5.11.2	Composição CAU 75.....	68
5.11.3	Composição CAU 50.....	69
5.11.4	Composição CAU 25.....	70
5.11.5	Composição QUARTZO.....	70
5.12	Análise da correlação da distribuição granulométrica pelo método de difração a laser com e sem preparação de amostra	71
5.12.1	Composição CAU100.....	72
5.12.2	Composição CAU75.....	72
5.12.3	Composição CAU50.....	73
5.12.4	Composição CAU25.....	74
5.12.5	Composição QUARTZO	75
6	CONCLUSÕES.....	78
7	REFERÊNCIAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

As técnicas de caracterização são de suma importância para o conhecimento das propriedades dos materiais. Com relação às propriedades físicas, estas técnicas vêm sendo desenvolvidas, principalmente quanto ao estudo do tamanho de partículas. Existe uma grande variedade de métodos disponíveis para a obtenção do diâmetro médio equivalente das partículas de um material e a sua distribuição granulométrica, porém a determinação de valores exatos e reprodutíveis é de difícil aquisição, devido às diferenças metodológicas entre as técnicas disponíveis. A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. A problemática na qual este tipo de caracterização está envolvida é resultado da extensa gama de técnicas disponíveis para a obtenção do tamanho de partículas. Como as técnicas de análises são baseadas em princípios físicos diferentes, os resultados obtidos são geralmente diferentes e ocasionam dúvidas quanto a sua aplicabilidade e reprodutibilidade.

As técnicas de determinação da distribuição granulométrica de sistemas particulados classificam-se quanto aos tipos das frações. A granulometria das frações grosseiras (frações superiores à peneira ABNT 200-0,074mm) é efetuada por medição direta através do peneiramento. Já para as frações finas (abaixo da peneira ABNT 200 0,074mm), a granulometria é efetuada por medição direta e indireta, no qual o método direto utiliza-se avaliações microscópicas e os métodos indiretos baseiam-se na relação de uma propriedade física com o tamanho da partícula como nos métodos de sedimentação utilizando a Lei de Stokes e difração (laser, raios-X e óptico), onde os tratamentos de dados são realizados por meio de algoritmos específicos para cada técnica (BRITO et. al. 2015; PAPINI, 2003; DIAS, 2004).

O método do densímetro é uma técnica baseada na sedimentação regida pela lei de Stokes, que relaciona o tamanho da partícula com a velocidade de sedimentação em um meio líquido. Uma partícula cai devido à força da gravidade em um meio fluido qualquer, durante o seu movimento é sujeito a uma força resistiva, cuja magnitude depende do regime fluidodinâmico e dos aspectos morfológicos da partícula. No entanto, quando as forças resistivas (empuxo e atrito) se igualam com a força gravitacional, a partícula atinge a sua velocidade terminal, conhecida também como velocidade de sedimentação, e cai a uma taxa constante (MALENA E AURÉLIO, 2001; PAPINI, 2003).

Conhecendo a altura de queda (H) e o tempo de decantação (t), o diâmetro (D) da partícula pode ser encontrado.

O regime fluidodinâmico, por sua vez, é descrito através de um parâmetro adimensional que expressa a razão entre as forças inerciais e as viscosas, chamado número de Reynolds (Re). Este é um dos fatores que depende a transformação do valor da velocidade de sedimentação no valor do diâmetro das partículas, destacando-se outros fatores tais como: o atrito, o fator de forma, correntes de convecção, interações entre as partículas, rugosidade da superfície das partículas e etc. Há várias técnicas de sedimentação, utilizando diferentes equipamentos. Porém, este método possui algumas limitações devido ao princípio físico que as rege, são eles: dificuldade para análise de misturas de pós com partículas de diferentes densidades; partículas muito pequenas possuem baixa velocidade de sedimentação e por isso, estão sujeitas ao movimento Browniano; partículas muito grandes ou pesadas, por sua vez, violam a Lei de Stokes, de modo que, a resistência devida à viscosidade do fluido é desprezível, ou quando o número de Reynolds (Re) se torna maior que 0,2; turbulência e correntes de convecção no fluido alteram a velocidade de sedimentação; porosidade reduz a velocidade de sedimentação das partículas sendo confundidas com partículas menores; partículas de forma regular podem apresentar trajetória não retilínea; variações de temperatura alteram a viscosidade e a densidade do fluido, afetando o equilíbrio do sistema (PAPINI, 2003).

Com o avanço dos estudos, surgiram os métodos baseados na Lei de Stokes unidos com a difração a laser. Posteriormente, os equipamentos passaram a utilizar apenas o efeito da difração a laser para a obtenção do tamanho e distribuição de partículas. A técnica de difração a laser utiliza a variação angular causada na intensidade da luz incidente a medida que o feixe interage com as partículas dispersas em um fluido. O feixe incidente interage com as partículas a partir de quatro fenômenos distintos (difração, refração, reflexão e absorção), formando um envoltório tridimensional de luz, que é afetado pelas propriedades ópticas (índice de refração relativo da partícula no meio dispersante), pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada, geram um sinal que é então, convertido para distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos, de modo a criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz de Mie, onde é necessário o conhecimento prévio dos índices de refração do material que está sendo analisado e do meio em que ele se encontra para sua aplicação (ARAÚJO, 2008; PAPINI, 2003).

A difração a laser é uma técnica bastante eficiente e com determinações muito rápidas, porém sua aplicação possui certas limitações e fontes de erros, são eles: pós finos, quando utilizado à teoria Mie, exigem o conhecimento prévio dos índices de refração real e imaginário tanto da amostra quanto do meio dispersante; sendo a teoria Mie direcionada para partículas esféricas, as partículas não esféricas são medidas em todas as direções, causando um alargamento na distribuição de tamanhos; deve ser utilizado uma baixa concentração do material a ser analisado, de modo a evitar o espalhamento do laser por várias partículas consecutivamente; o projeto do equipamento (fontes de laser com diferentes comprimentos de onda, quantidade e disposição dos detectores) e os cálculos adotados afetam nos resultados obtidos (PAPINI, 2003).

Como cada técnica utiliza princípios de análises diferentes, os resultados obtidos também são diferentes, de modo que haja uma correlação entre os resultados obtidos. A uniformização de métodos de análise granulométrica é de grande interesse e bastante estudado com o intuito de facilitar a interpretação de dados obtidos por diferentes áreas de pesquisa. As diferenças mais marcantes entre os métodos estão relacionados aos dispersantes ou a preparação da amostra (JORGE et. al. 1985, ALLEN, 1975).

Em relação aos dispersantes ou defloculantes envolvidos neste estudo, tem-se os defloculantes convencionais e os defloculantes do tipo “Taylor made”. Dentre os convencionais, destaca-se o hexametáfosfato de sódio especificado como defloculante no método do densímetro pela normatização da ABNT. Sendo fixo o teor de defloculante, a realização do ensaio é dificultada visto que o sistema deverá estar completamente defloculado. Segundo Allen (1975), o agente dispersante ideal em comum para o caulim e o quartzo é o pirofosfato de sódio, em meio aquoso. Em comparação com o agente considerado neste estudo, ambos são considerados fosfatos de sódio (compostos químicos de sódio e fósforo, contendo oxigênio nos ânions), sendo a diferença entre eles associada ao número de átomos dos elementos constituintes (ALLEN, 1975; ARAÚJO, 2008).

Quanto à preparação da amostra, têm-se muitas variáveis de processo que dependendo do tipo de amostra a ser estudada e podem afetar o resultado final da análise. O tipo e a faixa granulométrica da amostra, grau de agregação, dispersão, tipo e concentração do agente dispersante, pH, potencial zeta, são algumas dessas variáveis de estudo que devem ser consideradas na análise e serão consideradas neste estudo de modo a alcançar uma correlação

entre os resultados das diferentes técnicas de análise granulométrica apresentadas neste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar dois métodos de determinação da distribuição granulométrica, uniformizando a preparação de amostras seguindo os padrões Norma Brasileira (NBR 7181), a fim de promover uma correlação entre os resultados dos mesmos.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar física e mineralogicamente as composições em estudo;
- Obter as curvas de distribuição granulométrica através do método do densímetro;
- Obter as curvas de distribuição granulométrica através do método de difração a laser à úmido com e sem a preparação de amostra normatizada pela ABNT/NBR 7181;
- Comparar os valores da fração argila, silte e areia calculados pelos diferentes métodos em estudo.
- Comparar os resultados obtidos entre os diferentes métodos através da análise de variância pelo teste F;
- Obter o coeficiente de correlação de Pearson entre os métodos;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Análise do tamanho de partículas

A caracterização dos materiais particulados é de suma importância para o conhecimento de sua estrutura e compreensão das suas propriedades. As técnicas de caracterização física de pós vêm sendo desenvolvidas devido ao seu papel fundamental em muitas operações de produção e processamento destes materiais (BRITO et. al. 2015). Uma das características físicas fundamentais nas propriedades dos solos é a sua textura. Segundo Vargas (1977, p.12) “a textura é definida como o tamanho relativo dos grãos que formam a fase sólida dos solos e a sua medida a granulometria.” Sua determinação é realizada através do fracionamento mecânico, onde as porcentagens de areia, silte e argila são calculadas separadamente pela análise do tamanho de partículas (PSA) (NAGUIB E BEDAIWY, 2012). Associado ao estudo da textura dos solos esta a distribuição de tamanho das partículas. Para Shein (2008) qualquer quantitativo da caracterização de um solo deve iniciar com a avaliação das características de tamanho de partículas e sua distribuição, isto devido a sua influência na fluidez, no empacotamento, e na interação com fluidos dos materiais particulados, que por consequência afeta a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados (ALLEN, 1975; RHODES, 2008).

De acordo com Goossens (2008) e Di Stefano et. al. (2010), nas últimas décadas, vários novos métodos para a análise do tamanho de grão foram desenvolvidas tais como: eletrorresistência, contagem de partículas, tempo de transição, difração a laser (LD), determinação óptica, dentre outras, que em geral oferecem a vantagem de cobrir rapidamente uma ampla gama de tamanhos de grãos analisando pequenas amostras. Entretanto, as diferenças metodológicas entre as técnicas disponíveis dificultam a obtenção de resultados exatos e reprodutíveis no qual são justificadas por dois fatores: Métodos baseados em princípios físicos diferentes e equipamentos produzidos por diferentes fabricantes mesmo utilizando o mesmo princípio físico. Cada método possui uma faixa de aplicação, conforme ilustrado na tabela I, que é dada pelos limites de medição e de detecção. Estas faixas são aproximadas e referem-se a limites extremos de análise, dependem basicamente do material analisado e dos tipos de equipamentos utilizados (PAPINI, 2003; LIMAVERDE et. al. 2013).

Quadro 1 - Faixas de tamanho recomendadas para cada método de determinação de tamanho de partículas

Método	Seco ou úmido	Fracionamento da Amostra	Faixa de aplicação (µm)
Peneiramento	Ambos	Sim	5 – 100.000
Difração a laser	Ambos	Não	0,1 – 2.000
Microscopia óptica	Seco	Não	0,2 – 50
Microscópio eletrônico de varredura	Seco	Não	0,005 – 100
Elutriação (cyclosizer)	Úmido	Sim	4 – 45
Sedimentação (gravidade)	Úmido	Sim	1 – 40
Sedimentação (centrifuga)	Úmido	Sim	0,05 – 5

Fonte: Adaptado de WILLS e NAPIER-MUNN (2006).

Outro fator importante na determinação da distribuição do tamanho de partículas é qual dimensão da partícula está sendo medida. Partículas esféricas e regulares podem ter o seu tamanho definido por um único valor: o diâmetro e teoricamente podem ser separadas com base nessa dimensão linear. Já as partículas irregulares necessitam de mais de uma medida para a quantificação do seu tamanho e devido a isto não é possível definir uma demarcação em termos de qualquer dimensão linear específica. Neste caso, adota-se como o tamanho da partícula, o diâmetro de uma esfera equivalente. Esse diâmetro reproduz o diâmetro de esferas com propriedades geométricas ou físicas semelhantes às das partículas não esféricas. Desse modo, o diâmetro equivalente pode ser diferente dependendo do fenômeno físico relacionado ao método utilizado para sua obtenção. Davies (2006) exemplifica este fato destacando que o tamanho médio calculado a partir de dados obtidos através de um diâmetro de volume de envelope de um pó em um eletrólito, uma medida de dispersão de luz do pó em suspensão ou uma medida de permeabilidade de pó seco no ar - não são os mesmos, e estas diferenças resultantes proporcionam um valor de impressão digital de variações de forma das partículas.

É importante destacar que o tamanho equivalente é uma representação correta do tamanho real da partícula, se outras propriedades da partícula não forem influenciadas pelo mesmo. Caso estas propriedades variem entre partículas com tamanhos diferentes, o tamanho equivalente representará o efeito geral de todas as propriedades relevantes do fenômeno específico empregado para medição, ou seja, um tamanho equivalente só pode ser tomado como uma medida direta da partícula, quando todas as outras propriedades da partícula que

influenciam o fenômeno de medida são constantes e apenas o tamanho varia (PAPINI, 2003; FEGAN, 1993).

3.2 Análise da distribuição de tamanho de partículas

Os dados sobre o tamanho de partícula são essenciais para a tecnologia dos pós, porém apenas o conhecimento do diâmetro médio equivalente não é suficiente como informação única para caracterização física do material particulado. É necessário, então, obter informações relacionadas à distribuição do tamanho das partículas deste material, ou seja, a sua distribuição granulométrica. Este dado é de extrema importância, pois mesmo que dois materiais distintos apresentem o mesmo diâmetro médio equivalente para suas partículas, a distribuição granulométrica destas partículas pode ser diferente. Este fato é exemplificado por Hausner (1981), no qual um pó com distribuição de tamanho de partícula entre 0,1 e 200 μm e outro com partículas entre 10 e 100 μm apresenta o mesmo diâmetro médio equivalente, mas o comportamento durante o processamento e as propriedades finais dos produtos gerados a partir de cada pó é completamente diferente, devido justamente à diferença nas distribuições granulométricas.

Segundo Malena e Aurélio (2001) e Dias (2004) a análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. Os resultados dessa análise são descritos em gráficos de distribuição de frequência acumulada das porcentagens em massa de separações do solo de diferentes tamanhos, ou por frações granulométricas, desde as frações grosseiras (calhaus e cascalho), frações intermediárias (areias) e frações finas (siltes e argila) (VIANA, 2007, PAPINI 2003;). A Tabela 2 apresenta os limites de tamanho para cada fração granulométrica que é determinada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através da Norma Brasileira (NBR 6502/95), sendo importante na classificação dos solos.

Quadro 2 - Classificação das frações de solo quanto pelo diâmetro das partículas

Descrição	Diâmetro das Partículas
Argila	<0,002 mm
Silte	0,002 mm a 0,06mm
Areia Fina	0,06 mm a 0,2 mm
Areia Média	0,2 mm a 0,6 mm
Areia Grossa	0,6 mm a 2,0 mm
Pedregulho	2,0 mm a 60 mm

Fonte: ABNT NBR 7181 (1984)

3.3 Técnicas para análise granulométrica

Há uma gama de técnicas de análise granulométrica e se aplicam a faixas granulométricas bem definidas. Segundo Brito (2015), as técnicas de determinação da distribuição granulométrica de sistemas particulados classificam-se quanto aos tipos de frações. Para avaliar a granulometria das frações grosseiras (areias e pedregulhos) o método usado é o peneiramento no qual a determinação das faixas de tamanho das partículas é realizada por meio de uma série de peneiras padronizadas com abertura de malha que mantém entre si uma relação constante. Os grãos que possuem diâmetro maior que o espaçamento da malha ficam retidos (oversize), e os grãos menores passam (undersize). Nas frações finas (argila e silte), por sua vez, o peneiramento se torna um método impraticável, devido à limitação na produção e uso de peneiras com abertura de malha excessivamente pequena empregando-se, portanto, métodos de análise por sedimentação ou difração (laser, raios-X e óptico) (VARGAS, 1977; CARRISCO & CORREIA, 2004). Neste contexto, pode-se verificar que a problemática envolvida neste tipo de caracterização é resultado da grande quantidade de métodos disponíveis baseados em princípios físicos diferentes, de modo que apenas dois métodos serão abordados neste trabalho de forma aprofundada. A descrição das técnicas e suas particularidades são apresentadas a seguir.

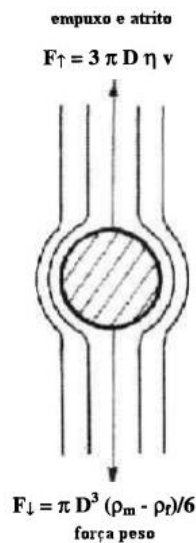
3.3.1 Método da sedimentação (Lei de Stokes)

Existem várias técnicas de medida envolvendo a sedimentação de partículas de pó. Estas são dispersas num fluido (líquido ou gasoso) e sofrem decantação pela ação da gravidade. Segundo Allen (1975), no método incremental de análise de tamanho por

sedimentação, a distribuição de tamanho pode ser encontrada, a partir da mudança da concentração ou densidade da suspensão, em função do tempo e conhecendo a profundidade ou altura de queda das partículas. Esta técnica baseia-se na Lei da viscosidade, ou Lei de Stokes desenvolvida pelo matemático e físico Irlandês George Gabriel Stokes.

A Lei de Stokes descreve a velocidade de uma pequena esfera, com diâmetro D através de um líquido viscoso sendo esta proporcional ao produto da própria velocidade, da viscosidade do fluido e do diâmetro da esfera. Uma partícula cai através de um meio fluido qualquer, sua velocidade aumentará rapidamente no início do deslocamento sob a aceleração da gravidade, no entanto, seu movimento sujeito a forças resistivas (atrito e empuxo), cuja magnitude depende do regime fluidodinâmico e dos aspectos morfológicos da partícula. Quando estas forças resistivas se igualam com a força gravitacional, a partícula alcança a sua velocidade terminal, conhecida também como velocidade de sedimentação, e cai a uma taxa constante (MALENA E AURÉLIO, 2001; PAPINI, 2003).

Figura 1 - Equilíbrio de forças durante a sedimentação de uma partícula em um fluido Newtoniano com fluxo laminar



Fonte: PAPINI, 2003

Conhecendo a altura de queda (H) e o tempo de decantação (t), o diâmetro (D) da partícula pode ser encontrado a partir da seguinte expressão:

$$D = 18H\eta / gt(\rho_m - \rho_f)^{-1/2}$$

Onde g é a aceleração da gravidade, ρ_m é a densidade da partícula e ρ_f é a densidade do fluido.

O regime fluidodinâmico, por sua vez, é descrito através de um parâmetro adimensional que expressa a razão entre as forças inerciais e as viscosas, chamado número de Reynolds (Re), de modo que para aplicar a Lei de Stokes, este parâmetro deverá ser sempre menor que 0,25. É influenciado por diversos fatores como o atrito, o fator de forma, correntes de convecção, interações entre as partículas, rugosidade da superfície das partículas, etc, e para obtê-lo é necessário calcular a velocidade de sedimentação em função do diâmetro da partícula (PAPINI, 2003).

De acordo com Fisher et. al. 2017, a sedimentação utilizando a lei de Stokes para calcular os tempos de sedimentação para diferentes tamanhos de partículas já era usado desde o início do século XX. Atualmente, destacam-se ainda duas técnicas que usam a lei de Stokes, o método de peneira-pipeta que mede uma concentração de peso e o método do hidrômetro, conhecido também por densímetro, que mede a densidade da suspensão. Em ambas, define-se um diâmetro de partícula como equivalente ao de uma esfera que se instala no mesmo líquido, com a mesma velocidade, como exemplam as partículas de tamanho desconhecido, os chamados "diâmetro de Stokes" (EMERSON E WEISSMANN, 2000).

Mesmo iniciando seu uso no século XX, a técnica de determinação do tamanho de partículas através do método do densímetro persiste em muitas indústrias e no estudo de solos. Os principais motivos para isto são basicamente a simplicidade e a economia do método segundo Conley (1969). Neste método, a suspensão é composta por uma quantidade conhecida de material particulado e é completamente agitada. O recipiente é então colocado em um termostato, para estabilizar a temperatura do sistema, a alteração da densidade da suspensão é medida com o auxílio do densímetro e registrada à medida que a fase sólida se estabelece. A partir das leituras, realizadas em tempos pré-definidos, as distribuições de tamanho podem ser determinadas (ALLEN, 1975).

Conforme Stefano et. al. (apud McCave & Syvitski, 1991) como o método do densímetro é baseado na Lei de Stokes e estabelece a velocidade na qual as partículas se depositam em suspensão, é necessário então assumir algumas condições tais que: a) as partículas devem ter densidades semelhantes; b) tamanhos de partícula são pequenos o suficiente para que o fluxo de fluido induzido esteja bem dentro do regime de fluxo laminar e c) a interferência de partícula a partícula e efeitos de fronteira das paredes de sedimentação as colunas são insignificantes.

A densidade da partícula afeta diretamente na sua velocidade de sedimentação, que por sua vez, afeta o diâmetro equivalente obtido pela lei de Stokes. As amostras analisadas

utilizando a sedimentação devem ter uma densidade uniforme e conhecida, caso contrário, partículas de diferentes tamanhos podem estabelecer a mesma velocidade, devido as variações de densidade (XU, 2002). Para os materiais particulados que compõe os solos, a densidade das partículas é comumente tomado como constante e igual a $2,65 \text{ mg/m}^3$ segundo Stefano (2010), porém Clifton, McDonald, Plater e Oldfield (1999) sugeriram que a densidade das partículas podem variar entre $1,66$ e $2,99 \text{ mg/m}^3$ e esta variação depende principalmente de suas composições minerais. Esta incerteza quanto à densidade das partículas pode influenciar fortemente na distribuição de tamanho da partícula.

No segundo item, considerando a densidade das partículas constante a Lei de Stokes é aplicável para tamanhos de esfera no intervalo de $0,2$ a $0,0002 \text{ mm}$ de diâmetro caindo pela água. Nas esferas com diâmetros maiores que $0,2$, durante o seu deslocamento ocorre turbulência da água ao seu redor, o que não garante a condição de fluxo laminar do volume de líquido deslocado. Quando as esferas são menores que $0,0002 \text{ mm}$ ocorre movimento browniano, ou seja, a queda da partícula não é influenciada pela ação da gravidade, onde neste caso a velocidade é demasiadamente pequena para ser mensurável. Por fim, o terceiro item pode ser minimizado utilizando um recipiente grande para uma quantidade relativamente pequena de solo, ou seja, o experimento deve ser realizado apenas em baixas concentrações de sólido, de modo que as interações ou interferências mútuas entre as partículas não seja considerável (TAYLOR, 1948; CONLEY, 1969).

Embora tenha sido amplamente utilizado no passado e muitas especificações de produtos e padrões industriais tenham sido estabelecidas desta forma, o método do densímetro apresenta algumas recomendações, limitações e fonte de erro que são elencadas por Xu (2002) e Papini (2003).

O método é padronizado por algumas instituições técnicas através das normas ASTM B761 (1998), ASTM C958 (1997), BS 3406: Part 2 (1998), ISOAVD 13317-1(1996), ISOAVD 13317-3 (1996) (Jillavenkatesa et al., 2001). No Brasil, a padronização é realizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) com a NBR 7181 – Solo – Análise granulométrica, e pela Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA) através do Manual de Métodos de Análise de Solo.

Alguns autores utilizaram o método do densímetro em seus estudos, no qual se destacam: Paiva et. al. (2000) utilizou o método do hidrômetro de Boyocous para avaliar algumas propriedades físico-hídricas de Latossolos localizados no Município de Sapeaçu, BA. Os resultados mostraram que os Latossolos Amarelo argissólico e o Argissolo Amarelo

desenvolveram-se a partir de sedimentos argilosos por isso, eles apresentam maiores teores de argila e apresentam menores teores de silte em relação ao Argissolo Acinzentado. García et. al. (2008) avaliou a influencia dos tempos de leitura do densímetro na determinação da distribuição do tamanho de partícula de solos pertencentes à província La Habana. Verificou-se que, dependendo da metodologia utilizada, a limitação do tempo de medição para uma ou duas horas, pode alterar completamente a classificação textural dos solos, com uma superestimação do teor de argila. Os valores de areia calculados eram sensíveis à metodologia apenas para solos com altos valores desta fração. Ferro e Mirabile (2009), por sua vez, comparou a distribuição de tamanho de partícula obtida pelo método do densímetro e pelo método de difração a laser utilizando 30 amostras de solo provenientes da Sicília. Através da análise dos resultados foi permitido estabelecer as seguintes conclusões: Quanto ao método de difração a laser, não foram detectadas diferenças consideráveis para os solos investigados usando os modelos de difração Fraunhofer e Mie; Já na comparação entre os métodos estudados foi possível verificar que o teor de areia medido por peneiramento-densímetro pode ser assumido igual ao determinado pela técnica de difração a laser e por fim, método peneiramento-densímetro superestimou a fração de argila em relação ao obtido pelo método de difração a laser.

3.3.2 *Método de difração a laser*

A técnica de difração a laser foi introduzida como um método de análise de tamanho de partícula no início da década de 1970, e tornou-se cada vez mais popular nos últimos anos devido a sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Muitos instrumentos estão agora disponíveis comercialmente, sendo alguns desenvolvidos pelos seguintes fabricantes, tais como Beckman-Coulter, Malvern, Microtrac, Fritsch, Retsch, Horiba, Cilas e Helos. Estes variam em sua sensibilidade, o que influencia na faixa de tamanhos de partículas que pode ser analisados, e a diversidade de opções para o processamento de dados (FISHER et. al., 2017; BLOTT E PYE, 2016; PAPINI E NETO, 2006).

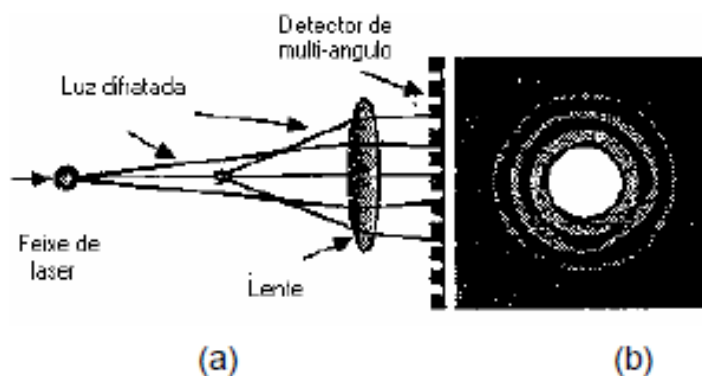
O instrumento para análise granulométrica à laser possui os seguintes componentes básicos: laser como fonte de luz coerente de comprimento de onda conhecido, detector adequado (geralmente de silício fotosensível com uma série de detectores discretos), e formas adequadas para a amostra de partículas passarem através do feixe de luz (as técnicas disponíveis suspendem as partículas tanto em líquidos como em gases, elas estão sendo desenhadas através do feixe) (RHODS, 2008).

Segundo Pye e Blott (2004), a técnica de difração a laser é baseada no fenômeno no qual as partículas dispersam a luz em todas as direções com um padrão de intensidade que é dependente do tamanho de partícula, assumindo uma forma tridimensional. Quando um feixe paralelo de luz monocromática passa através de uma suspensão e atinge as partículas, alguns raios são transmitidos, alguns absorvidos e outros dispersos. A radiação dispersa inclui as partes difratadas, refratadas e refletidas do feixe original. A parte da radiação absorvida é retransmitida com um comprimento de onda mais longo e isso normalmente não é captado pelo dispositivo de detecção. Já a radiação refratada é coletada pelos instrumentos de dispersão em um feixe de laser colimado por uma série de detectores no plano focal da lente coletora. A lente é colocada entre a amostra iluminada e o detector no seu ponto focal, centrando-se a luz não difratada para um ponto no centro e deixando apenas o padrão de difração circundante, que não varia com o movimento das partículas. Por fim, um microcomputador conectado com um banco óptico controla toda a função do instrumento e os resultados gerados. Ao dirigir o raio laser sobre a amostra de material particulado, considera-se que a dispersão do conjunto de partículas é o mesmo que a soma dos padrões de espalhamento individuais de todas as partículas presentes. Desse modo, utilizando um modelo óptico é possível calcular os padrões de dispersão das partículas e obter as classes de tamanho correspondentes. A distribuição de tamanho é realizada verificando a partir de dispersões padrão qual se encaixa melhor com o padrão medido (ALLEN, 1975; PYE & BLOTT, 2004; TSUBAKI, 2006; WEN et. al, 2002).

No geral, o ângulo de dispersão das partículas é inversamente proporcional ao seu tamanho, ou seja, partículas grandes dispersam a luz em ângulos pequenos, enquanto partículas pequenas dispersam luz em ângulos maiores. Desse modo, a limitação do tamanho máximo que pode ser medido surge do fato em que o ângulo do feixe difratado se torna muito pequeno, muito próximo daquele de um feixe não espalhado. (PAPINI, 2003; GOOSSEN, 2008). A granulometria a laser foi originalmente projetada para determinação do tamanho de partícula de materiais que possuem propriedades ópticas conhecidas e consistentes, uma vez que o envoltório tridimensional de luz produzido pela interação da partícula com o laser é afetado pelo tamanho, formato e propriedades ópticas (índice de refração relativo da partícula no meio dispersante) das partículas e pelo comprimento de onda da luz. No entanto, o uso desta técnica na distribuição de tamanho de partículas de solos e sedimentos de ocorrência natural ainda é bastante estudado devido às diversas composições minerais contida nestes materiais onde cada composto possui um conjunto único de propriedades ópticas que podem

afetar o resultado da difratometria a laser. O erro também pode ser introduzido através de variações na amostra, procedimentos de preparação, e os ajustes e parâmetros da máquina (SPERAZZA et. al. 2004; ARAÚJO, 2008).

Figura 2 - Interação do raio de luz com uma partícula esférica, (a) ângulos difratados e (b) um padrão de difração



Fonte: PAPINI, 2006 apud. (Allen, 1997).

Para obter a distribuição do tamanho das partículas a partir dos padrões de dispersão, a granulometria a laser requer a especificação de um modelo óptico apropriado relevante para as propriedades de difração e refração do material em análises. Para isto, são adotadas duas teorias de difração, a teoria de Fraunhofer e a teoria de Mie. Ambas as teorias assumem que as partículas são esféricas em forma, ou seja, a dimensão da partícula calculada é o diâmetro esférico óptico (diâmetro da seção transversal equivalente) (WEN et. al. 2002 apud LOIZEAU et. al. 1994).

A principal diferença entre as teorias de difração da luz está no coeficiente de extinção, responsável pela atenuação da energia do feixe incidente de radiação que atravessa o meio após a interação com partículas sólidas. Na teoria de Fraunhofer o coeficiente assume os mesmos valores para todos os tamanhos de partículas, tornando a teoria inaplicável para tamanhos pequenos, particularmente, onde o diâmetro da partícula é próximo ao comprimento de onda da luz, quando a refração se torna importante. Já a teoria de Mie, que pensa em descrever melhor a dispersão para partículas muito finas, prevê a variação no coeficiente de extinção em função do tamanho da partícula. Consequentemente, a difratometria baseada em Mie exige que sejam conhecidos os índices de refração das partículas que estão sendo analisadas e do meio usado para suspendê-las (WEN et. al. 2002; SPERAZZA et. al. 2004; YAMASOE, 2006). Mesmo sendo uma técnica bastante eficiente e de resultados rápidos, a

aplicação da granulometria a laser possui certas limitações e fontes de erros, são eles: as partículas não esféricas são medidas em todas as orientações, causando um alargamento na distribuição de tamanhos e deve ser usada uma baixa concentração da amostra, para evitar o espalhamento múltiplo do laser. O projeto do equipamento (número e disposição dos detectores de laser, diferentes projetos de fabricantes, a escolha do tempo de medição), os fatores de pós-processamento (escolha dos modelos de difração Fraunhofer ou Mie, parâmetros óticos), e principalmente, a preparação da amostra de solo influenciam nos resultados obtidos (FISHER ET. AL. 2017; PAPINI, 2003 SPERAZZA ET. AL. 2004). O método é padronizado por algumas instituições técnicas através das normas ASTM B822-97 (1997), ASTM E1458-92 (1992), BS 3406: Part 7 (1998), ISO/FDIS 13320 (1999) (Jillavenkatesa et al , 2001). No Brasil, não há a padronização da técnica, sendo de responsabilidade de cada fabricante especificar o modo de operação da máquina utilizada.

Alguns autores utilizaram a técnica de difração a laser em seus estudos, no qual se destacam: Blott et. al. (2004), avaliou a capacidade de uso do granulometro a laser Coulter™ LS230 no estudo de solos, sedimentos e pós de interesse em investigações forenses. Os resultados mostraram que a determinação da distribuição do tamanho de partícula utilizando o granulometro a laser foi preciso para uma variedade de tipos de amostras, principalmente as quais contem partículas até 1mm de tamanho. Foi visto também que os materiais heterogêneos sevem ser sub-amostrados e analisados em repetição, para evitar possíveis erros nos dados obtidos. De modo geral, os dados obtidos por granulometria a laser raramente pode ser usado isoladamente, sendo necessário a combinação de resultados de outras técnicas para chegar a uma conclusão mais precisa.

Papini e Neto (2006) realizaram análises granulométricas de pós-metálicos via seco através do equipamento Beckman Coulter L1332, os resultados variam de acordo com o tipo de material analisado. Para pós de alumínio e cobre a dispersão via seca apresentou valores de distribuição de tamanho de partículas muito próximos aos encontrados por via úmida. Para o pó de níquel, a análise via seca conseguiu uma melhor dispersão, evitando com maior eficiência a atração superficial das partículas. De uma forma geral, a análise via seca dos materiais analisados geraram resultados satisfatórios, além das vantagens associadas ao método tais como: Maior rapidez e inexistência de preparação previam da amostra.

Ryzak e Bieganowski (2011), estudou a influência de aspectos metodológicos selecionados (variáveis do processo) sobre os resultados da distribuição de tamanho de partícula medido pelo método de difração à laser utilizando o equipamento Mastersizer 200

com acessório Hydro UM. Foram encontradas variáveis adequadas para a análise de distribuição de partículas dos solos investigados pelo método de difração a laser, em geral, verificou-se que a maioria dos parâmetros analisados dependia do design do dispositivo de medida e do tipo e volume das suspensões investigadas, sendo necessário, portanto, explicar sempre como os dados foram obtidos e especificar os detalhes da metodologia da técnica.

Weipeng (2015) comparou o desempenho de dezoito funções de distribuição do tamanho de partícula com o intuito de montar um conjunto de dados do método de difração a laser a partir de uma gama de texturas de solo, visto que as descrições matemáticas dos dados de distribuição de tamanho de partícula são usadas para estimar propriedades hidráulicas do solo. Os resultados obtidos mostraram que o desempenho na maioria dos modelos de distribuição do tamanho de partícula foi melhor para solos com maior teor de silte e mais pobres para solos com maior teor de argila e areia. Marsalek e Sassikova (2016), por sua vez, estudaram e definiram os valores ótimos para os parâmetros de taxa de alimentação e a pressão do ar do instrumento de difração a laser usada para determinar a distribuição do tamanho de partícula do carvão subtuminoso. O valor ótimo da taxa de alimentação foi de 80% e a pressão do ar foi de $1,2 \times 10^5$ Pa por aplicação da teoria de Mie. Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância, de modo que foi possível visualizar a influência destes parâmetros na determinação da distribuição do tamanho das partículas por difração a laser.

3.4 Comparação entre as técnicas de análise de tamanho de partículas

Devido a gama de técnicas de análise de tamanho de partículas existentes, cada qual com seu princípio físico de análise e resultados diferentes, há uma necessidade de estudar uma comparação que possa ser realizada entre elas. Com isto, diversos trabalhos têm sido publicados nesta área de pesquisa. A seguir, serão apresentadas algumas destas publicações.

Já no final dos anos 60 (quando ainda não havia equipamentos de análise de imagem, e a distribuição de partículas era observada através dos métodos de sedimentação), Beverwijk (1967) testou quarenta e três amostras de várias composições físicas contendo argila (1% a 53%), silte (1% a 80%), matéria orgânica (0,1 a 82,5%) e carbonato de cálcio (0,5 a 17,5%) através dos métodos da pipeta e do método do hidrômetro, quanto ao seu teor de argila e de sedimentos. Os testes foram realizados sem qualquer tratamento prévio do material, com apenas um pré-tratamento utilizando água oxigenada (H₂O₂) ou ácido clorídrico (HCl), e com pré-tratamento utilizando ambos. Efeitos de peptização dos agentes

pirofosfato de sódio e calgon também foram comparados. Os resultados analíticos processados pelo teste t (confiabilidade 95 %) confirmaram que utilizando o pirofosfato de sódio como agente de peptização para determinar a fração argila, o método do hidrómetro pode servir como um substituto para o método da pipeta, apenas quando é dado um pré-tratamento completo. Todas as variantes do método do hidrómetro foram adequadas para determinar a fração de sedimento. Já os testes em que o calgon foi usado como o agente de peptização, demonstraram resultados satisfatórios para determinar frações menores que 2 e menores do que 16μ , com um pré-tratamento com água oxigenada e sem qualquer pré-tratamento, respectivamente. Em ambos os agentes de peptização utilizados neste estudo, a reprodutibilidade é melhor quando ocorre um pré-tratamento completo da amostra.

No final dos anos 90, Beuselinck et. al. (1998), comparou os resultados de análise de tamanho de grão pelo método peneiramento-pipeta com um analisador de tamanho de grão por difração a laser (Coulter LS-100). Foram estudadas amostras de quartzo moído e amostras de solo limpas para investigar o efeito da forma da partícula. Os resultados mostraram que o Coulter LS-100 subestimou o teor de argila das amostras de solo limpas e geralmente superestimou o teor de argila das amostras de quartzo moído, indicando a importância da morfologia das partículas. Os grãos de quartzo moídos são muito angulares e um pouco alongados, enquanto que os minerais de argila na fração de argila das amostras de solo limpas geralmente têm uma forma laminar. Concluiu que para realizar uma comparação entre os resultados do Coulter LS-100 e método clássico de peneira-pipeta, é necessário estabelecer relações de calibração para o tipo de solo em estudo.

Wen et. al. (2002), também comparou método de sedimentação (peneira-hidrómetro) com o método de difração a laser para determinação da distribuição granulométrica de solos saprolíticos derivados de granitos e vulcânicos e avaliou os erros sistemáticos inerentes a técnica de sedimentação em estudo. Concluiu-se que os desvios encontrados na comparação das técnicas podem ser explicados por três fatores: diferenças nas definições e medidas do tamanho das partículas; variações nas densidades dos grãos constituintes; e turbulência no padrão de fluxo da suspensão. As curvas de distribuição de tamanho de partícula (PSD) produzidas pelo método de difração a laser (LDM) geralmente concorda com os da SHM. No entanto, algumas discrepâncias entre os resultados desses métodos tornam-se evidentes após uma inspeção mais próxima e variam em extensão de acordo com o tipo de solo e fração de tamanho específico.

Pye & Blott (2004), utilizou o método de difração a laser através do granulometro Coulter TM LS230 como uma alternativa para a determinação do tamanho de partícula de amostras muito pequenas, no trabalho forense. Foram analisados uma variedade de tipos de amostras, incluindo solos, sedimentos, poeiras, pós e outros materiais particulados, e concluído que a técnica de difração a laser é rápida, de baixo custo e não destrutiva, porém não houve caso em que a análise de granulometria a laser isoladamente fosse capaz de fornecer uma base para comparações forenses, os dados obtidos por esta análise precisam ser avaliadas ao lado dos resultados de testes químicos, mineralógicos e microscópicos. Já no ano de 2006, Blott & Pye (2006) investigou a sensibilidade do instrumento de difração a laser Beckman-Coulter LS230 e os efeitos do tamanho de partícula nos resultados. Verificou-se que o instrumento possui alta sensibilidade as partículas grosseiras em uma matriz mais fina (limiar de detecção de 1-2%) e sensibilidade muito baixa a partículas mais finas em uma mistura mais grosseira (limiar de detecção 12-17%), como também observou que as diferenças entre a análise por difração a laser e peneiramento são em partes atribuíveis a forma da partícula em estudo, sendo um fator adicional a maneira pela qual o software do instrumento a laser interpreta os dados de difração óptica.

Ramaswamy & Rao (2006), realizou uma comparação da porcentagem de areia, limo e argila de 118 amostras da plataforma continental Ayeyarwady, Mar do Norte de Andamã, medido pela técnica de difração a laser com peneiramento e por métodos clássicos de peneira-pipeta. Comparado com técnicas convencionais de pipeta, as técnicas de difração a laser subestimaram a argila e superestimaram as porcentagens de limo. Os autores utilizaram a vasta quantidade de literatura disponível em tamanho de grão com base em técnicas de pipeta, além da calibração desenvolvida para o mar do Norte de Andaman que relaciona ambas as técnicas para determinar os seus resultados. Com isto, pode-se afirmar que o tamanho de partícula de argila de 2 μm definido pela técnica de pipeta corresponde a um tamanho de 6,2 μm definido por difração a laser, sendo este tomado como limite entre o limo e a argila para os dados do laser. Apenas com esta calibração, os resultados da técnica por difração a laser são comparáveis à análise de pipeta.

Goossens (2008), comparou os resultados da distribuição granulométrica de sedimentos limosos na água, através de técnicas diferentes (Malvern Mastersizer S, o Coulter LS 200, a Fritsch Analysette 22 (versão C), o Horiba Partica LA-950, o Sedigraph 5100, o cilindro Atterberg, o Coulter Multisizer 3, o CIS-100, o EyeTech e o software de análise de imagem Histolab. Os quatro primeiros instrumentos utilizam difração a laser para medição

da distribuição. O Sedigraph e o cilindro Atterberg é baseado na sedimentação. O Coulter Multisizer 3 usa medições de impedância e os últimos três instrumentos utilizam outras técnicas. As análises do tamanho do grão foram realizadas em quatro sedimentos com diâmetros de grão médios de aproximadamente 35, 30, 12 e 9 μm , respectivamente e sem partículas $> 90 \mu\text{m}$. Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- Os instrumentos de difração a laser produziram o melhores resultados para os vários critérios considerados neste estudo (partículas pequenas), seguidos pelo Coulter Multisizer 3 (técnica de zona de detecção elétrica), a técnica de sedimentação e os modelos ópticos.
- Os métodos em estudo mostraram grande variação na medição da fração argila. Os métodos ópticos registraram baixa quantidade de argila em relação aos outros métodos. Os instrumentos de difração a laser forneceu os maiores teores de argilas, seguido do método do Sedigraph e o método Atterberg, respectivamente. Os métodos com base na sedimentação também mediram quantidades altas de areia em relação as demais técnicas.
- O estudo também mostrou que não existe um método "ideal", pois as técnicas marcam resultados diferentes de acordo com o critério testado. A escolha dependerá do objetivo do estudo quanto ao tipo de sedimento, quantidade de sedimento disponível, velocidade de medição, complexidade do protocolo de medição, processamento dos dados, reprodutibilidade dos resultados e os objetivos específicos do estudo realizado.

Di Stefano et. al. (2010), comparou os resultados entre os métodos de difração a laser (LDM) e o método da peneira-hidrômetro (SHM) realizados com 228 amostras de solo representando a classificação de amostras de diferentes texturas em uma bacia siciliana. A análise demonstrou que o teor de areia medido por SHM pode ser considerado igual ao determinado pela técnica de LDM, enquanto a fração de argila medida pelo LDM apresentou valores menores que o medido pelo SHM. A partir daí, um conjunto de equações para transformar resultados de LDM em resultados de SHM foram propostos.

Diante de várias pesquisas sobre o potencial dos instrumentos de difração a laser na automatização das medidas de distribuição de tamanho de partículas do solo em substituição as medidas padrão de sedimentação, que resultaram em dados precários e inconsistentes. Kowalenko & Babuin (2012) buscou os fatores inerentes à técnica de difração a laser que limitam o seu uso para determinação da distribuição de tamanho de partícula de solos. O autor realizou medições com um instrumento de difração a laser (Horiba LA-920) em cinco solos

com uma gama de texturas. Os resultados mostraram uma ampla variabilidade para proporções de argila, limo e areia quando o peso da amostra foi variado, resultando dados inconsistentes com o método do hidrômetro. Devido a isto, foram feitas medições com combinações sistemáticas de quatro frações de tamanho de limo (0-5, 38-45, 75-90 e 125-150 μm de diâmetro) e as amostras estudadas possuíam peso diferente, com o intuito de explorar o motivo da variação dos resultados entre as técnicas analisadas.

Foi observado que com a variação no peso das amostras, variava-se, também, o número de partículas disponíveis para análise, com isto, amostras inferior a 0,10g para o tamanho de 38-45 μm não foram detectados pelo equipamento, mostrando que existe um limiar do número de partículas necessárias para detecção no equipamento de difração a laser, de modo que, com o aumento do tamanho das partículas a serem medidas, aumenta-se o peso da amostra avaliada. Concluiu-se, então, que mesmo com a capacidade que os instrumentos atuais possuem na medição da distribuição de tamanho de partículas de diferentes tamanhos, o seu alcance dinâmico para combinações de tamanho é muito estreito, dificultando medições com combinações imensamente variadas. Um dos problemas fundamentais para obter precisão nas medidas de distribuição de tamanho de partículas com a técnica de difração a laser é a variação da textura das partículas e a sua relação com as propriedades físicas dos solos, no qual simples calibrações desenvolvidas não seriam suficientes para superar as limitações fundamentais.

Com este levantamento bibliográfico, é possível perceber que a comparação entre os diferentes métodos de análise de tamanho de partículas, tem sido objeto de trabalho por várias décadas. Enquanto em certos casos, técnicas diferentes produzem resultados semelhantes, em outros ocorre grande disparidade. Em vista disso, há um vasto campo de investigação nas técnicas existentes, tipos de equipamentos e preparação dos materiais a serem estudados.

3.5 Técnicas de preparação das amostras

Como cada técnica utiliza princípios de análises diferentes, os resultados obtidos também serão diferentes, sendo necessária a avaliação das correlações entre eles. A uniformização de métodos de análise granulométrica é de grande interesse e bastante estudado com o intuito de facilitar a interpretação de dados obtidos por diferentes áreas de pesquisa. As diferenças mais marcantes entre os métodos estão relacionados ao método de dispersão e a preparação da amostra (JORGE et.al. 1985; MALVERN, 2017).

Nas análises de tamanho de partícula, a dispersão é uma etapa muito importante para que os aglomerados ou agregados de material não sejam entendidos como partículas individuais resultando em dados finais não conformes. Além do que, pós bem dispersos apresentam uma maior estabilidade, melhorando a reprodutibilidade do ensaio (GERMAN, 1996, PAPINI, 2003). Esta fase envolve a combinação de processos físicos e químicos que juntos contribuem para uma melhor desaglomeração das partículas, principalmente as partículas de dimensões coloidais ($1\mu\text{m}$ a $0,001\mu\text{m}$) que apresentam uma elevada área superficial e, consequente forte tendência à aglomeração, devido as forças atrativas de origem eletrostática que as mantém unidas (OLIVEIRA et al., 2000).

A dispersão física ou mecânica consiste na agitação da suspensão do solo, contribuindo para a quebra dos pequenos agregados. Já em relação à dispersão química, responsável por estabelecer forças de repulsão no sistema que superem as forças de atração entre as partículas, e ocorre através da mudança do pH do meio que assume grande importância na dispersão de argilas que apresentam cargas dependentes de pH, e é facilitada pela elevação deste acima do estabelecido para o ponto de carga zero (PCZ). Neste caso, a proporção das cargas negativas dependentes do pH, elevam-se e como consequência ocorre o incremento na repulsão entre as partículas. Os agentes mais utilizados na dispersão química são os compostos de Na, como hexametáfosfato de sódio e o hidróxido de sódio. A escolha do dispersante dependerá basicamente dos cátions presentes no complexo de troca e da relação entre as cargas permanentes (BAVER et. al, 1972; MAURI et. al. 2011). O estado de dispersão de uma suspensão pode ser controlada pelo potencial elétrico da superfície das partículas e pela espessura da dupla camada elétrica composta pelos contra-íons (íons de cargas opostas aquelas da superfície). O potencial de superfície é determinado pelo potencial zeta correspondente ao potencial elétrico no plano de cisalhamento (limite de separação entre os contra-íons que conseguem ou não se manter ao redor da partícula em movimento, devido à aplicação de um campo elétrico) (PUGH E BERGSTROM, 1994).

O hexametáfosfato de sódio, especificado como dispersante no método do densímetro pela ABNT, é indicado para solos com elevados teores de Ca e Mg, de modo que a substituição desses cátions por um cátion monovalente (Na^+) e de elevado raio iônico hidratado permite a expansão da dupla camada difusa, como também reduz a pressão osmótica da solução, fornecendo condições favoráveis a dispersão. (CUNHA et. al., 2014).

Segundo Allen, o agente dispersante ideal em comum para o caulim e o quartzo é o pirofosfato de sódio, em meio aquoso. Em comparação com o agente considerado neste

estudo, ambos são fosfatos de sódio (compostos químicos de sódio e fósforo, contendo oxigênio nos ânions), sendo a diferença entre eles associada ao número de átomos dos elementos constituintes. Porém, ambos são utilizados como dispersantes químicos para análise granulométrica (JORGE et. al. , 1985; ARAÚJO, 2008).

Além do tipo, o controle da concentração do agente dispersante é necessário para obter resultados confiáveis e reprodutíveis de distribuição do tamanho de partículas dos solos, visto que concentrações elevadas do dispersante retira a solução do equilíbrio eletrônico que levam à diminuição do potencial osmótico, promovendo a pressão da dupla camada difusa, e consequentemente a floculação, processo contrário à dispersão (CUNHA, 2010).

Para a preparação das amostras, deve-se levar em consideração uma série de fatores que influenciam a fidelidade dos resultados obtidos. Em ambos os métodos em estudo, as amostras estão dispersas em uma dispersão com o agente defloculante para determinação da distribuição granulométrica do material, o método de difração a laser permite também, o estudo em amostras sólidas, ou seja, sem que haja a dispersão do pó em um agente defloculante líquido. Normalmente, ao se controlar uma matéria-prima dificilmente é possível a análise da massa total utilizada. Devido a isto, é necessária uma retirada de amostras que representem da melhor forma possível, o lote completo do material a ser utilizado. A representatividade da amostra é um dos parâmetros a ser controlado, ou seja, a amostra que será utilizada para análise devesse conter todos os elementos presentes na amostra principal, sendo necessário para isso, uma boa homogeneização do material, cuidados na etapa de amostragem (quarteamento) e cominuição eficiente (moagem) (BRISOLA & FERNANDES, 2012).

Para o método do densímetro, a preparação das amostras é normatizada por algumas instituições de normatização de processos do Brasil, uma delas é a ABNT através da NBR 7181 – Solo – Análise granulométrica. A difração a laser, por sua vez, não possui uma padronização específica para a preparação das amostras, seguindo apenas parâmetros recomendados por cada fabricante do instrumento de análise, afetando a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos por este método.

3.6 Análise de variância

Nos estudos estatísticos, a variação ou dispersão de uma população pode ser tão importante quanto a sua média isolada, isso ocorre, por exemplo, com um fabricante de aço que deseja que a variação das espessuras das chapas de aço fabricada esteja dentro dos limites de tolerância, neste caso, uma estimativa da variância ou um intervalo de confiança do desvio-padrão pode fornecer toda a informação desejada (MERRIL & FOX, 1980).

A análise de variância é uma ferramenta estatística que consiste na verificação da diferença entre as médias de duas ou mais populações por meio de amostras retiradas delas, a partir do conceito de desvio-padrão de cada amostra, o qual, elevado ao quadrado, resulta na variância. Pode-se também, considerá-la como um indicador do comportamento das variáveis de dois grupos para fim de discriminação entre eles. Esta ferramenta consegue comparar médias de mais de duas populações por meio de suas amostras, tomando por base apenas uma variável dependente ou mais de uma variável dependente (VIRGILLITO, 2017). Uma variável dependente é aquele fator ou propriedade que é efeito, resultado, consequência ou resposta de algo que foi estimulado, representa uma grandeza, cujo valor depende de como a variável independente é manipulada. Já a variável independente é o fator determinante para que ocorra um determinado resultado, ou seja, representa uma grandeza que está sendo manipulada em um experimento (QUEIROZ, 2017).

A análise de variância pode ser calculada por dois métodos matemáticos diferentes, são eles: o cálculo do desvio-padrão e pela variância das amostras e o cálculo pela média das amostras. A escolha do método correto para análise depende do número de elementos de cada amostra em estudo. Nesta pesquisa, será utilizado o método do desvio-padrão, visto que as amostras analisadas possuem o mesmo número de elementos entre si. Inicialmente, é necessário obter uma estimação intervalar para as médias populacionais, ou seja, um intervalo de confiança utilizado para controlar o tamanho da variação de um processo (MERRIL & FOX, 1980; VIRGILLITO, 2017).

3.6.1 Teste de hipóteses e teoria do intervalo de confiança

No estudo estatístico, têm-se as ferramentas da Estatística descritiva e da Estatística indutiva ou inferência. Segundo Virgillito (2017), a estatística indutiva ajuda o pesquisador a generalizar para a população as conclusões obtidas na observação de amostras dela retiradas. Dentro desta, encontra-se os testes de hipóteses, também conhecidos como testes de significância que verificam, em termos percentuais, qual a probabilidade de certa amostra

tenha sido retirada de certa população cuja média ou outro parâmetro sejam conhecidos, ou seja, é uma regra de decisão para aceitar ou rejeitar uma hipótese estatística com base nos elementos amostrais com o objetivo de saber se duas determinadas amostras tem ou não uma média presumida (SOUZA, 2008).

Os testes de hipóteses podem ser divididos em: testes paramétricos que se referem às hipóteses sobre os parâmetros populacionais; e testes não paramétricos, realizados geralmente no estágio inicial das pesquisas, para determinar a melhor distribuição de frequências para as variáveis do estudo. Para os testes de hipóteses paramétricos, testa-se uma hipótese inicial ou nula (H_0), inicialmente tida como verdadeira, e através de uma amostra válida colhida da população teste, busca-se provar se ela verdadeira para a população em estudo ou se é necessário abandoná-la e substituí-la pela hipótese alternativa (H_1).

Antes de iniciar a validação da hipótese nula (H_0) é necessário definir o nível de significância (α), também chamado de probabilidade de rejeitar H_0 , sendo escolhido pelo pesquisador. A maioria dos programas estatísticos adota o nível 5% como padrão. Porém, isto não impede que o pesquisador utilize outro.

Com o nível de significância delimitado é obtido o intervalo de confiança que consiste em $(1-\alpha)$ e os valores críticos do teste. Este valor crítico é definido pelo nível de significância adotado e pela consulta à tabela da função de densidade respectiva, que podem ser: Z normal de escore reduzido, t-Student e F-Snedecor e delimitam a região de aceitação (dentro do intervalo de confiança) e a região de rejeição na curva de distribuição amostral. O teste de hipótese pode ser unilateral (direita ou esquerda) ou bilateral, no qual a principal diferença entre eles esta na localização da região de rejeição, sendo uma das extremidades da curva para o tipo unilateral, e ambas as extremidades para o tipo bilateral.

3.6.2 *Análise de correlações*

Em estudos estatísticos, considera-se a observação do comportamento de duas ou mais variáveis a partir das relações que podem existir entre elas, sendo a correlação um instrumento adequado para descobrir e medir essa relação. É uma ferramenta muito usada em diferentes áreas do conhecimento para envolver o encontro de novas relações entre variáveis (CRESPO, 2009; VIRGILLITO, 2017).

Segundo Lira (2004, p.1), “A análise de Correlação mede a intensidade e a direção da relação linear ou não linear entre duas variáveis.” O grau de correlação indica as possíveis

relações existentes entre as variáveis analisadas e é medido pelo coeficiente de correlação, as quais existem diferentes tipos adaptados à natureza dos dados em estudo (LIRA, 2004; BRASILEIRO, 2016).

Dentre as técnicas de análise de correlação, destacam-se os seguintes coeficientes: Coeficiente de Correlação de Pearson, sendo comumente usado em casos que descreve a correlação linear dos dados de duas variáveis aleatórias, coeficiente de Correlação Bisserial, utilizado em situações onde ambas variáveis correlacionadas podem ser medidas como contínuas, mas por algum motivo uma delas foi reduzida a duas categorias (variável dicotômica), Coeficiente de Correlação Tetracórico, muito utilizado na aplicação da Teoria da Resposta ao Item (TRI), para determinar a dimensionalidade de uma medida. Já os coeficientes de Correlação por Postos de Kendall e de Spearman, são usados para variáveis cuja mensuração é em nível ordinal. (BRASILEIRO, 2016; BARBETTA et. al., 2004, GUILFORD (1950) apud. LIRA, 2004).

Tanto a análise de variância, quanto a análise de correlação, são ferramentas estatísticas de grande importância para diferentes áreas de conhecimento e bastante aplicada no estudo da confiabilidade de métodos ou instrumentos de medição. Entre os vários estudos da literatura pode-se citar Konert e Vandenberghe (1997) as quais desenvolveram uma correlação entre os resultados obtidos no método de peneiramento (frações grosseiras) e método da pipeta (frações finas) com os resultados obtidos no método de difração a laser para a análise de distribuição granulométrica de um conjunto de sedimentos de origem fluvial, eólica e lacustre; Rodríguez e Uriarte (2009) correlacionaram a porcentagem cumulativa de massa/volume, tamanho de grão de classificação medidos usando as técnicas de peneiramento a seco e difração a laser para sedimentos marinhos de origem Belga.

Sato et al. 2015, correlacionou os métodos da pipeta e do densímetro para no estudo da análise granulométrica em Latossolos de diferentes classes texturais do Estado do Pará e Cipriano (2016), avaliou as possíveis diferenças nos métodos de determinação da textura do solo em diferentes solos encontrados no campus da Universidade Federal de Lavras em Minas Gerais, onde os métodos utilizados foram: hidrômetro de Bouyoucos e pipeta.

Pelas características dos dados em estudo – a linearidade entre as variáveis, aleatoriedade, distribuição normal e a não restrição quanto ao tamanho da amostra - o seguinte estudo utiliza o coeficiente de correlação de Pearson para avaliar a correlação entre as variáveis. A representação geral do modelo encontra-se na seção 2.2.3.1.

Esta revisão consiste em um arcabouço teórico para o embasamento do objetivo deste trabalho, onde tratou sobre a análise do tamanho de partícula e dos possíveis diâmetros obtidos para cada técnica de análise, a distribuição do tamanho de partícula e a obtenção das frações argila, silte e areia por meio desta distribuição, o desenvolvimento teórico sobre as técnicas para análise granulométrica em estudo (método do densímetro e difração à laser), as técnicas de preparação de amostras e a sua influência nos resultados da análise granulométrica, e os métodos estatísticos utilizados para correlacionar os resultados obtidos.

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos todos os materiais e a metodologia utilizados nesta pesquisa, bem como os métodos de caracterização estudados.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho são compostos de caulim e quartzo, ambos passantes na peneira (#200) e obtidos da Armil Minérios. Foram estudadas cinco formulações diferentes descritas na Tabela 3.

Tabela 1 - Formulações contendo caulim e quartzo estudados neste trabalho

NOME	COMPOSIÇÃO
QUARTZO	100% Quartzo
CAU25	25% Caulim + 75% Quartzo
CAU50	50% Caulim + 50% Quartzo
CAU75	75% Caulim + 25% Quartzo
CAU100	100% Caulim

Fonte: Elaboração própria (2017)

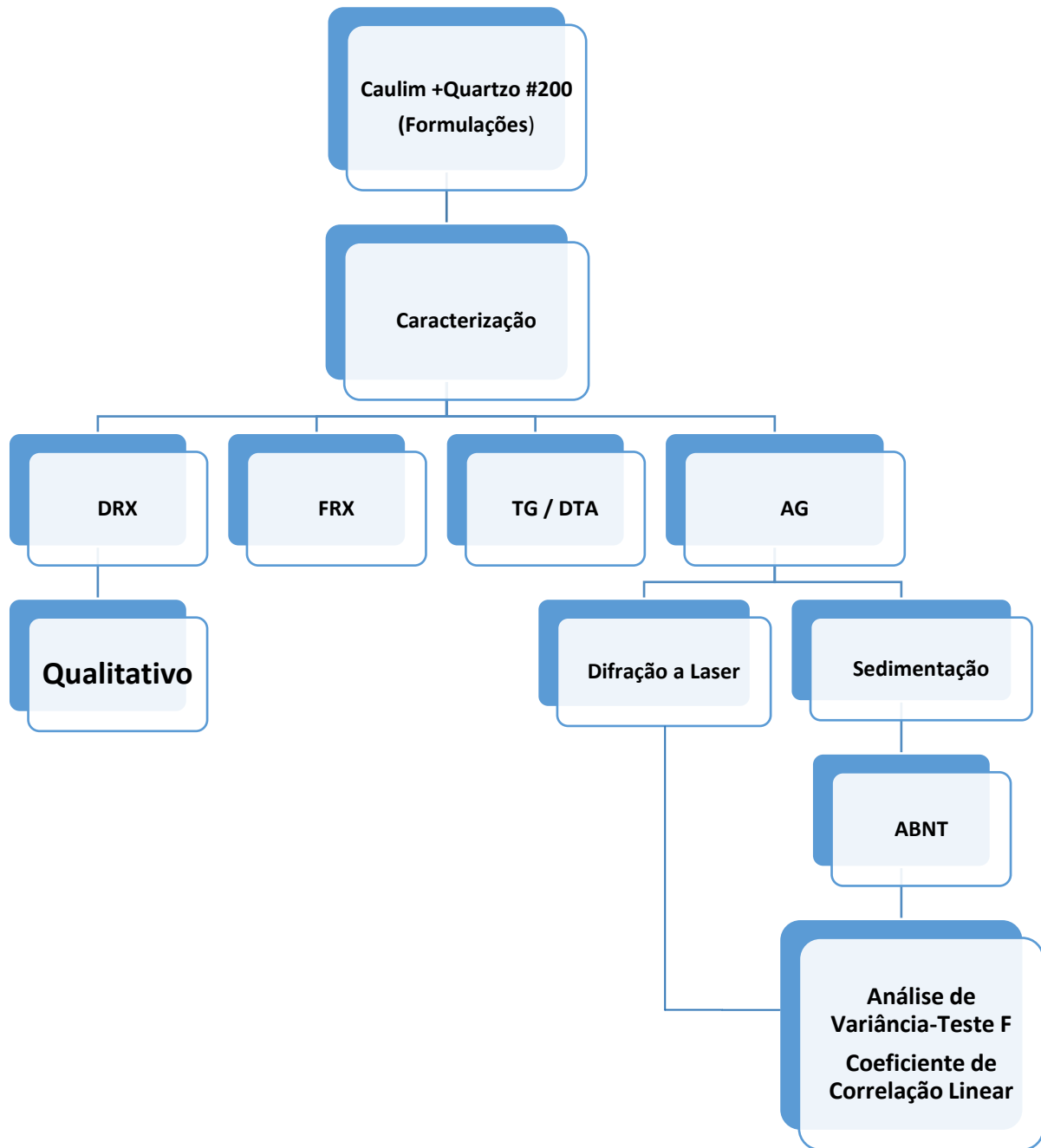
*A nomenclatura é referente à porcentagem de caulim para cada composição

A escolha dos materiais foi determinada com o intuito de representar a composição da fração fina dos solos (passante na peneira #200), onde o caulim representa a fração argilosa e o quartzo, a fração arenosa.

4.2 Métodos

A metodologia do presente trabalho está descrita no fluxograma exposto na Figura 3, referentes às etapas realizadas para o desenvolvimento da pesquisa.

Figura 3 - Fluxograma das etapas da realização do trabalho



Fonte: Elaboração própria (2017).

4.2.1 *Caracterização microestrutural*

As formulações utilizadas no presente trabalho foram caracterizadas através dos seguintes métodos: Difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise granulométrica (AG) por sedimentação utilizando a padronização da ABNT (NBR 7181) e por difração a laser.

4.2.1.1 **Difração de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização utilizada na determinação das fases cristalinas presente nos materiais. Segundo Silva (2007), a difração de um feixe de raios X por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios X em direção a um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Nos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, devido a isto, ao incidir um feixe de raios X em um cristal, este interage com os átomos presente e resulta em espalhamento. Quando os raios X estão espalhados na rede cristalina ocorre interferência entre si (tanto construtiva quanto destrutiva), sendo o fenômeno a difração resultado desta interferência construtiva, que ocorre apenas nas direções de espalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg, ou seja, quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda. A Lei de Bragg estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) a partir da seguinte equação $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n é um número inteiro, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de incidência (ALBERS et. al. 2002; SILVA, 2007).

Os ensaios de DRX do caulim e do quartzo foram realizados na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em difratômetro de raios XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu, ângulo 2θ variando de 5° a 60° , a velocidade do goniômetro foi de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. As identificações foram realizadas com o auxílio do software X'pert HighScore Plus 3.0 e seu banco de dados.

4.2.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica instrumental e não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra a partir da detecção dos raios X característicos emitidos por seus elementos químicos, após a excitação dos mesmos através de uma fonte de radiação gama. as intensidades dos raios X característicos emitidos (BRISOLA & FERNANDES 2012 apud. NASCIMENTO 1999; ASFORA, 2010). No presente estudo, a análise química por fluorescência de raios X foi realizada em modo qualitativo-quantitativo em espectrômetro modelo FRX 1800 da Shimadzu, onde os raios X são gerados por meio de tubo com alvo de Rh, no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Foi calculada a perda ao fogo das composições para a correção dos teores dos componentes presentes nas amostras. A perda ao fogo consiste, principalmente, na perda das águas intercalada de coordenação, a água de hidroxila nos argilominerais, como também, dos hidróxidos existentes (SANTOS, 1989), caracterizando, por sua vez, a diminuição da perda ao fogo à medida que aumenta os teores de quartzo na composição e consequente redução dos argilominerais presentes na amostra.

4.2.1.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é a técnica analítica que acompanha a variação da massa da amostra em estudo, em função da programação da temperatura, ou seja, acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura (DENARI, 2012). As análises foram realizadas no equipamento TA 60H da Shimadzu, no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A varredura inicia na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 12,5 °C/min. O registro da variação de massa e da diferença de temperatura foi feito simultaneamente.

4.2.1.4 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica que determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos em um forno (DENARI, 2012). Através desta técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou

químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor (IONASHIRO, 2004).

Para os ensaios de DTA foram utilizados os mesmos parâmetros descritos para a análise termogravimétrica, e foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), na Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.2.1.5 Análise granulométrica (AG)

4.2.1.5.1 Análise granulométrica por sedimentação – ABNT

4.2.1.5.1.1 Preparação da amostra

As amostras serão preparadas de acordo com a NBR 6457, que indica que para ensaios de análise granulométrica, esta deve ser preparada com secagem prévia, que consiste em secar a amostra ao ar, até próximo da umidade higroscópica. A norma recomenda que sejam realizadas três determinações da umidade higroscópica do material. Neste trabalho serão realizadas duas determinações com cerca de 50g da amostra cada, mantê-las por 24 horas em temperatura ambiente, em seguida, secar em estufa de 120°C por 24 horas, e por fim, pesar.

4.2.1.5.1.2 Preparação da dispersão

A metodologia utilizada para a preparação das dispersões pelo método ABNT utiliza-se 100g da composição em estudo, adicionadas a 125 ml de solução de hexametáfosfato de sódio com a concentração de 45,7g do sal por 1l de solução sendo agitado com bastão, onde é mantido em repouso por 24 horas. Seguido às 24 horas, é realizado a agitação durante 15 minutos em agitador elétrico, com a rotação da hélice do aparelho de 15000 RPM, em que, foi utilizado o agitador da marca Marconi, modelo MA147.

A dispersão é transferida do copo de dispersão para proveta de 1l, removendo o material aderido ao copo com água destilada. A proveta é preenchida com água até atingir o traço correspondente a 1l e, em seguida, colocada em local com temperatura aproximadamente constante. A dispersão é frequentemente agitada com o bastão de vidro para manter as partículas em suspensão. Depois de terminada a agitação, faz-se a leitura do densímetro,

anotando a hora exata do início da sedimentação, em seguida, efetua-se as leituras correspondentes aos tempos de sedimentação (t) de 0, 5,1 e 2 minutos (recomenda-se repetir as três primeiras leituras, agitando novamente a dispersão, refazendo com os mesmos tempos iniciais). As leituras são feitas de forma subsequentes a 4,8, 15 e 30 minutos, 1, 2, 4,8 e 24 horas, a contar do início da sedimentação.

Todas as leituras devem ser feitas na parte superior do menisco, com interpolação de 0,0002, após o densímetro ter ficado em equilíbrio. Assim que uma dada leitura seja efetuada, retirar o densímetro da dispersão e colocá-lo numa proveta com água limpa, à mesma temperatura da dispersão. Após cada leitura, excetuadas as duas primeiras, medir a temperatura da dispersão, com resolução de 0,1°C.

Realizada a última leitura, o material da proveta é colocado na peneira de 0,075mm (nº200), removendo água todo o material que tenha aderido às paredes da proveta e efetuar a lavagem do material na peneira mencionada, empregando-se água potável à baixa pressão.

4.2.1.5.2 Análise granulométrica por difração a laser

Para o ensaio de granulométrica por difração a laser, foram realizadas análises com o controle da preparação de amostra a partir da metodologia da ABNT/NBR7181 (mencionada no item 2.2.1.5.1) e sem a preparação de amostra para efeito de comparação dos resultados. O instrumento usado neste estudo é o CILAS 1090 PARTICLE SIZE ANALYZER de CILAS PARTICLE SIZE COMPANY projetado para o Fraunhofer e Mie teorias. A gama de detecção é 0.04 μm - 500.00 μm e as medições podem ser feitas de modo líquido ou seco (WEN ET. AL. 2002; CILAS COMPANY).

A dispersão foi colocada no interior do compartimento via úmido do aparelho, onde a amostra foi agitada e o aparelho ajustou o índice de obscuração da amostra que deve compreender-se entre 10% – 20%, que é a faixa correspondente de concentração de partículas ideal para a análise. Caso o índice de obscuridade não se encontre dentro da faixa ideal para a análise, deve-se realizar uma diluição suficiente de modo que o índice se enquadre nos parâmetros adequados. A dispersão é então borrifada entre os feixes de laser e as lentes, onde os feixes irão colidir com as partículas em suspensão. A luz interage com os elétrons preso no material que espalham a luz (os fenômenos de dispersão em termos de difração, reflexão, refração e absorção). As lentes com as placas de detecção acopladas a um processador de sinal emitem as informações para o computador onde o software processa as informações e gera os resultados. O ângulo da luz refratada é inversamente proporcional ao tamanho da

partícula. Pequenas partículas terão desvios maiores em comparação às partículas maiores que, por sua vez desviará os raios de laser com menor angulosidade (DIDONÉ, 2011; FRANÇA, 2007).

4.2.2 Métodos de comparação

Para avaliar se ocorrem ou não diferenças estatisticamente significativas entre os métodos de análise de distribuição granulométrica em estudo, foram realizada a análise de variância a partir dos valores das variâncias obtidas dos resultados experimentais das amostras em estudo, utilizando à estatística F (Fisher-Snedecor).

4.2.2.1 Teste F (F-Snedecor)

Segundo Merrill & Fox (1980), usa-se o a distribuição F para testar hipóteses acerca da diferença entre duas variâncias. As hipóteses possíveis (nula e alternativa) são definidas pelo pesquisador. A hipótese a ser testada, inicialmente, será a hipótese nula que consiste em: $H_0 = \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ no qual σ_1^2 e σ_2^2 , são as variâncias de duas populações. O teste da hipótese é realizado através do teste F. Consiste, primeiramente, na obtenção do valor de F calculado pela expressão 1:

$$F = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} \quad [1]$$

Onde s_1^2 e s_2^2 , são as variâncias amostrais obtidas de amostras independentes das duas populações. Após sua obtenção, é necessária a comparação com o valor de F tabelado, adquirido a partir da tabela de F-Snedecor ao nível de 95% de confiança que correlaciona o grau de liberdade da amostra (n-1), com o número de variáveis dependentes, que no caso desta pesquisa equivale ao valor cumulativo da distribuição do tamanho de partícula. O valor obtido de F tabelado equivale aos valores críticos do teste, ou seja, limitam a região de aceitação ou rejeição da hipótese nula. Sendo o F calculado menor que F tabelado, este se encontrará no interior da região de aceitação e a hipótese nula será aceita, indicando que não há diferença estatisticamente significativa entre as variâncias de ambas as populações; Caso contrário, a hipótese nula será rejeitada, indicando diferença estatisticamente significativa entre as populações. É importante destacar que devido às tabelas de distribuição de F apresentarem somente valores para $F \geq 1$, da distribuição é necessário sempre colocar a maior variância amostral s_1^2 no numerador.

4.2.3 Métodos de correlação

O estudo da correlação entre os métodos de análise granulométrica do presente trabalho foram realizados utilizando os resultados obtidos nos ensaios descritos anteriormente, a fim de obter os coeficientes de correlação.

4.2.3.1 Coeficiente de correlação de Pearson

Também conhecido como Coeficiente de Correlação do Momento Produto, é utilizado para avaliar a existência de correlação linear entre duas variáveis quantitativas, genericamente representadas por X e Y. Este foi proposto por Karl Pearson por volta de 1895 (BAUER, 2007). É obtido a partir da divisão da covariância de duas variáveis pelo produto de seus desvios padrões através da equação 2:

$$r = \frac{Cov(X,Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad [2]$$

A covariância, por sua vez, é uma medida que expressa a variação conjunta de duas variáveis, dada pela expressão 3:

$$COV X,Y = E (X - \mu_X) (Y - \mu_Y) \quad 3$$

Onde X é uma variável normalmente distribuída, com média μ_X e desvio padrão σ_X , e Y é uma variável normalmente distribuída, com média μ_Y e desvio padrão σ_Y (LIRA, 2004).

Os valores limites de r são -1 e +1, de modo que quanto mais próximo estiver o coeficiente de correlação da unidade, maior será a dependência linear entre as variáveis envolvidas e quanto mais próximo de zero menor esta dependência (CRESPO, 2009; DANTAS (1998) apud. BRASILEIRO, 2015).

Quando $r > 0$ a correlação é direta, correspondendo a uma reta crescente;

Quando $r = 0$ a correlação é nula, correspondendo a uma reta horizontal;

Quando $r < 0$ a correlação é inversa, correspondendo a uma reta decrescente;

O coeficiente de correlação pode ser avaliado qualitativamente classificação de correlação mostrada no Quadro 3.

Quadro 3 - Classificação da Correlação

Coefficiente	Correlação
$ R = 0$	Nula
$0 < R \leq 0,30$	Fraca
$0,30 \leq R \leq 0,70$	Média
$0,70 \leq R \leq 0,90$	Forte
$0,90 \leq R \leq 0,99$	Fortíssima
$ R = 1$	Perfeita

Fonte: Elaboração Própria baseado em Pereira (1970)

4.2.3.2 Coeficiente de determinação

Este coeficiente constitui em um grau percentual da qualidade de ajuste de um modelo, ou seja, o quanto o modelo utilizado foi capaz de explicar os dados obtidos. É representado por R^2 e é definido elevando o valor do Coeficiente de Pearson ao quadrado (QUININO E REIS, 2011).

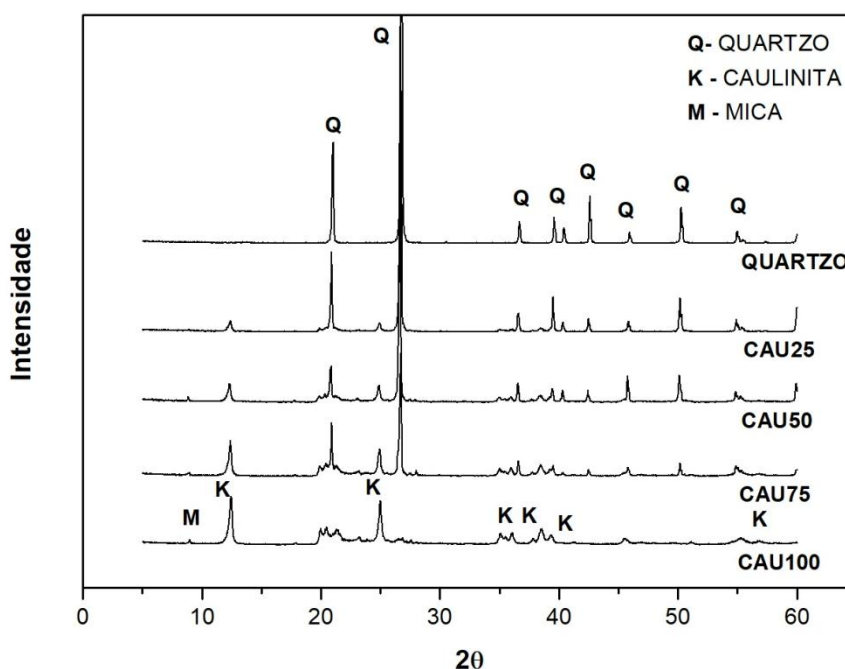
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas caracterizações das composições e a análise de variância e correlação entre os métodos em estudo.

5.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas das composições em estudo.

Figura 4 - Difração de raios X das composições em estudo



Fonte: Elaboração Própria (2017).

De acordo com a figura 4 é possível observar a diminuição dos picos característicos da caulinita em relação aos picos de quartzo, a medida que o teor de caulim é reduzido na composição. Os picos característicos do argilomineral caulinita de maiores intensidades estão destacados na figura e localizam-se nas posições $12,48^\circ$ e $25,00^\circ$, com distância interplanar de $7,09\text{\AA}$ e $3,56\text{\AA}$, o que era esperado visto que o caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita (SILVA, 2001). Além da caulinita, foi possível verificar a presença da mica muscovita como contaminante presente nas composições CAU100, CAU75 e CAU50, esta apresentou picos característicos nas posições

2 θ , 8,99° e 17,88°, correspondente as distâncias de 9,83Å e 4,96Å, respectivamente. Já os picos característicos do quartzo de maiores intensidades estão localizados nas posições 2 θ de 26,78° e 21,02°, com distância interplanar de 3,32Å e 4,22Å. Estes resultados são similares aos encontrados por Araújo et. al. (2012) e Carvalho (2010).

Através da identificação dos picos nos difratogramas e suas intensidades, é possível comprovar as composições utilizadas neste estudo.

5.2 Composição química por fluorescência de raios X

A Tabela 2 mostra a composição química das composições em estudo através da Fluorescência de Raios X. A composição CAU100 apresentou teores de SiO₂ e Al₂O₃, de 57,18% e 28,21%, respectivamente. Neste caso, tanto o valor de alumina quanto o teor de SiO₂ diferencia-se dos dados especificados na literatura para a caulinita teórica que é de 39,8% e 46,5%, respectivamente. Isto ocorre devido presença dos silicatos que podem ser provenientes dos argilominerais, mica e feldspatos presentes na composição como contaminantes, sendo neste caso, a mica, como apresentado nos resultados da difração. Com o aumento dos teores de quartzo na composição, aumentam-se consideravelmente os teores de sílica, em detrimento da diminuição dos teores de alumina. Isto se dá, devido a sua composição química formada exclusivamente por sílica. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Araújo et. al. (2012) no estudo de solos cauliniticos.

Tabela 2 - Composição Química (% em massa) das composições utilizadas neste estudo

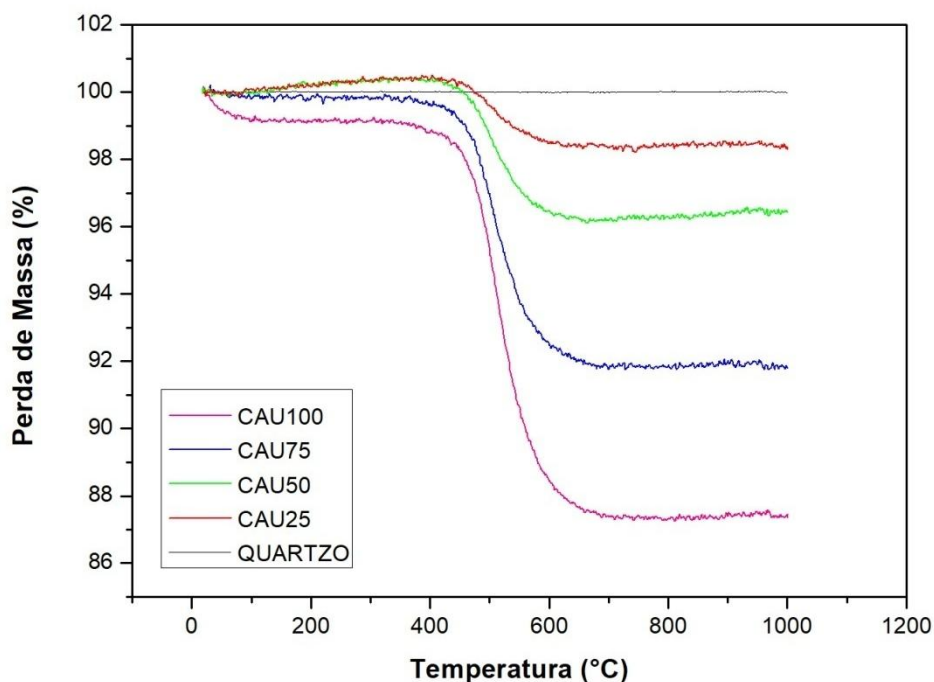
	Perda ao fogo (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	K₂O (%)	Fe₂O₃ (%)	MgO (%)	Na₂O (%)	CaO (%)	Outros (%)
CAU100	11,98	57,18	28,21	1,02	0,98	0,18	0,13	0,08	0,21
CAU75	9,25	65,40	23,21	0,83	0,72	0,14	0,16	0,07	0,18
CAU50	8,33	73,05	17,13	0,54	0,47	0,12	0,11	0,05	0,10
CAU25	2,86	87,26	9,00	0,30	0,25	0,08	0,13	0,05	0,05
QUARTZO	1,64	97,71	0,30	0,06	0,08	**	0,15	0,04	**

Fonte: Elaboração Própria (2017).

5.3 Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 5 estão apresentadas as curvas de TG das composições em estudo.

Figura 5 - Curvas TG das composições em estudo.



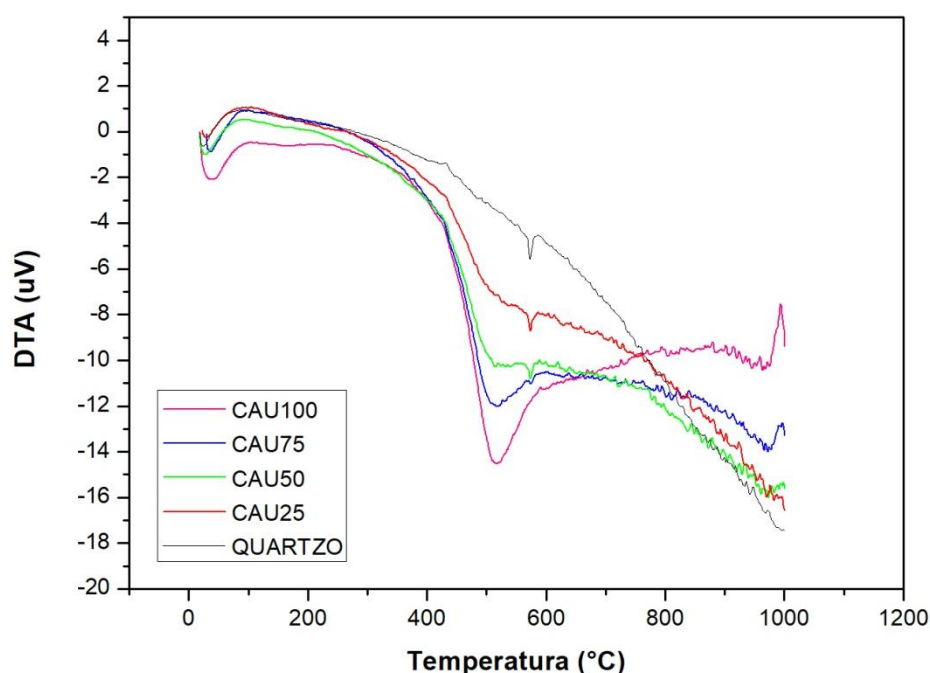
. Fonte: Elaboração Própria (2017).

É possível visualizar a diminuição da porcentagem da perda de massa com o aumento do teor de quartzo na composição, visto que, este é um material de alta estabilidade térmica. O caulim, por sua vez, possui sua composição mineralógica formada principalmente pelo argilomineral caulinita, definidos como um grupo de silicatos hidratados de alumínio, conforme resultado do DRX. Esta presença de moléculas de água, tanto adsorvida, quanto de composição, são eliminadas com o aumento da temperatura justificando as porcentagens de perda de massa maiores para as composições com maiores teores de caulim. Para as composições CAU100, CAU75, CAU50, CAU25 e QUARTZO, a perda de massa foi de 12,63%, 8,20%, 3,57%, 1,67% e 0,00% respectivamente. Estes resultados são similares aos encontrados por Ferreira (2010).

5.4 Análise térmica diferencial (DTA)

Na Figura 6 estão apresentadas as curvas de DTA das composições em estudo.

Figura 6 - Curvas DTA das composições em estudo.



Fonte: Elaboração Própria (2017).

É possível visualizar em todas as composições contendo caulim a presença de um pico endotérmico entre 30 e 40°C, correspondente à perda de água adsorvida. Para as composições com maiores teores de caulim (CAU100, CAU75), visualiza-se um pico endotérmico em torno de 500°C, correspondente a desidroxilação da caulinita, ou seja, a perda das hidroxilas. Em seguida, ocorre um processo exotérmico, que é responsável pela formação da metacaulinita, estrutura amorfa produzida pela diminuição da cristalinidade da caulinita causada por pequenas distorções nas camadas octaédricas devido à perda das hidroxilas, seguido pela destruição do retículo cristalino do argilomineral, caracterizado por pequeno pico endotérmico em torno de 975°C, para que logo após ocorra a nucleação da mulita a partir da alumina e caracterizada pelo pico exotérmico intenso, que acontece a 993,57°C. Segundo Souza Santos (1989), a nucleação da mulita ocorre em torno de 975°C, e é precedida por um pequeno pico endotérmico que ocorre a 950°C, correspondente ao processo de mudança estrutural para formação da mulita para as caulinitas bem-cristalizadas. Este pico não ocorre

em caulinitas mal-cristalizadas. Pode-se, observar também, que com o aumento dos teores de quartzo na composição, reduz a quantidade de Al_2O_3 disponível para formação da mulita, isto está indicado no decréscimo contínuo do pico exotérmico correspondente a nucleação da mulita.

A partir da composição CAU50, a formação da mulita não é identificada e o aumento do teor de quartzo permite a visualização de um pico endotérmico em torno de $573^{\circ}C$, referente à transformação polimórfica reversível entre o quartzo α (baixa temperatura) e o quartzo β (alta temperatura), esta transformação é acompanhada por uma brusca mudança de volume. Estes resultados são similares aos encontrados por Zauberas e Riella (2000) e Ferreira (2010).

5.5 Análise granulométrica pelo método do densímetro

Na figura 7 e nas Tabelas 3 e 4, estão apresentados os resultados da distribuição granulométrica das composições em estudo pelo método do densímetro. É possível visualizar que as curvas de distribuição cumulativa são descontínuas no primeiro ponto da análise do densímetro, em $74\text{ }\mu m$ (Figura 07). Lambe (1951) apud. Bardet (1997) e Wen et. al. (2002), relataram resultados semelhantes. Head (1992) sugeriu que as leituras iniciais do densímetro fossem ignoradas se não estiverem de acordo com a curva. Diante disso, Wen et. al. (2002), indicou diversos fatores que contribuem para a descontinuidade nas curvas de distribuição granulométrica no método do densímetro, sendo o principal deles a mudança no padrão de fluxo da suspensão. Na fase inicial de análise, a suspensão é agitada para manter a homogeneidade e evitar a deposição do material no fundo do cilindro, com isto, o movimento das partículas torna-se caótico e irregular, e a Lei de Stokes não é mais aplicável. Este fluxo turbulento pode durar vários minutos, afetando as leituras iniciais do densímetro, e consequentemente, a curva.

A partir das análises das Tabelas 3 e 4, observa-se que o CAU100 apresenta diâmetro médio de $9,82\text{ }\mu m$. O diâmetro a 50%, que equivale ao diâmetro das partículas correspondentes a 50% passando na abertura de malha da peneira considerada (#200) não foi visualizado devido à descontinuidade da curva explicada anteriormente. Possui 43,41% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\text{ }\mu m$, correspondente à fração argila ($\varnothing < 2\mu m$), 56,42% a fração silte ($2\mu m < \varnothing < 60\mu m$), 0,17% a fração areia ($60\text{ }\mu m < \varnothing < 200\text{ }\mu m$).

A composição CAU75 apresenta diâmetro médio de 11,76 μ m, onde o diâmetro a 50% corresponde a 3,72 μ m, 36,14% da massa acumulada corresponde à fração argila ($\varnothing < 2\mu$ m), 45,15% a fração silte ($2\mu\text{m} < \varnothing < 60\mu\text{m}$), 18,71% a fração areia ($60\mu\text{m} < \varnothing < 200\mu\text{m}$). A composição CAU50 apresenta diâmetro médio de 11,19 μ m, 27,66% da massa acumulada corresponde à fração argila ($\varnothing < 2\mu$ m), 43,14% a fração silte ($2\mu\text{m} < \varnothing < 60\mu\text{m}$) e 29,20 % a fração areia ($60\mu\text{m} < \varnothing < 200\mu\text{m}$).

A composição CAU25 apresenta diâmetro médio de 11,62 μ m, 18,37% da massa acumulada corresponde a fração argila ($\varnothing < 2\mu$ m), 48,82% a fração silte ($2\mu\text{m} < \varnothing < 60\mu\text{m}$) e 32,81% a fração areia ($60\mu\text{m} < \varnothing < 200\mu\text{m}$). A composição QUARTZO apresenta diâmetro médio de 11,18 μ m, 7,49% da massa acumulada corresponde a fração argila ($\varnothing < 2\mu$ m), 48,36% a fração silte ($2\mu\text{m} < \varnothing < 60\mu\text{m}$) e 46,15% a fração areia ($60\mu\text{m} < \varnothing < 200\mu\text{m}$).

Tabela 3 - Diâmetro de partículas das composições em estudo pelo método do densímetro

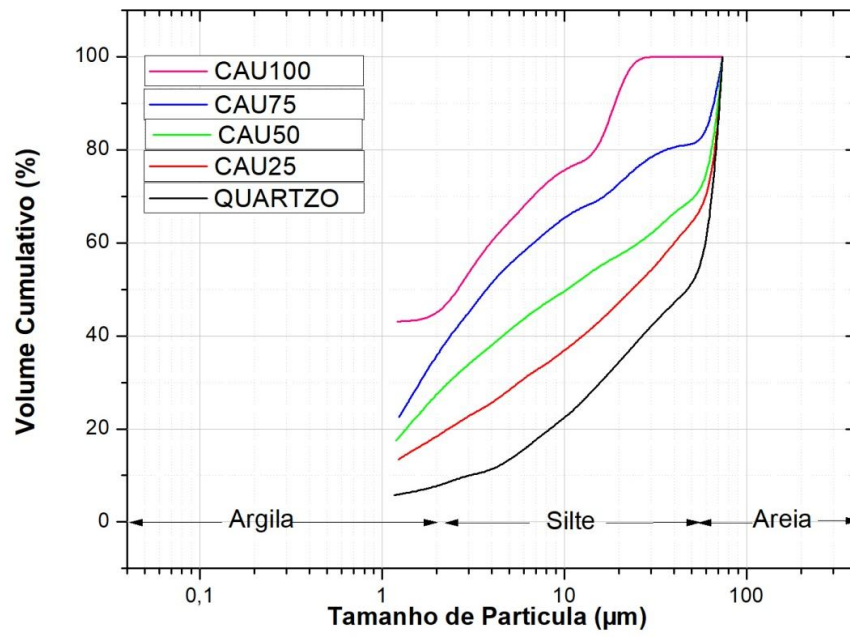
Amostras	Diâmetro da partícula a 10% (μ m)	Diâmetro da partícula a 50% (μ m)	Diâmetro da partícula a 90% (μ m)	Diâmetro Médio das partículas (μ m)
CAU100	*	2,60	19,11	9,82
CAU75	*	3,72	65,55	11,76
CAU50	*	10,07	70,36	11,19
CAU25	*	23,63	70,36	11,62
QUARTZO	2,79	46,01	72,19	11,18

Fonte: Elaboração Própria (2017).

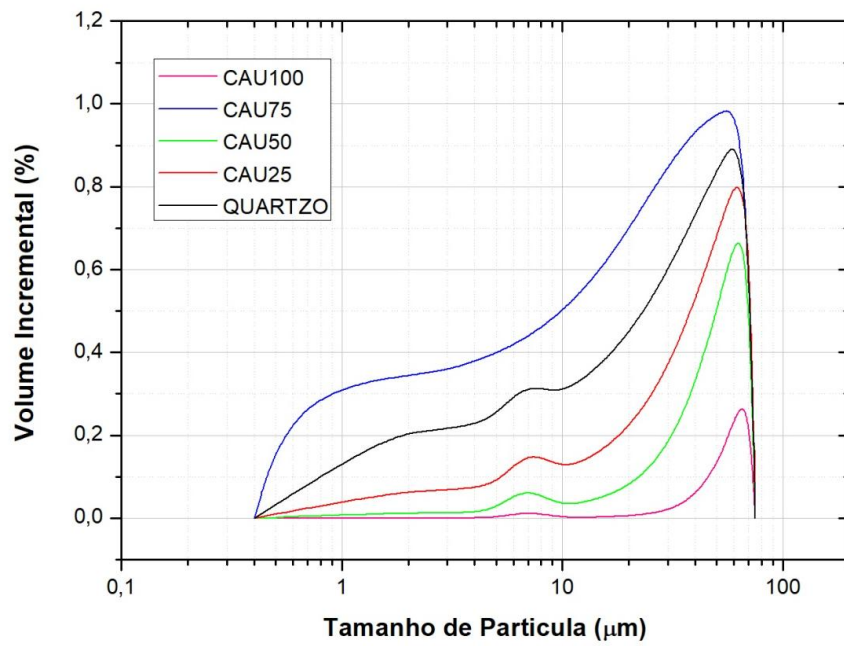
* Não foi possível observar os valores pelas curvas

Tabela 4 -Frações argila, silte e areia para cada composição em estudo pelo método do densímetro.

Fração	CAU100 (%)	CAU75 (%)	CAU50 (%)	CAU25 (%)	QUARTZO (%)
ARGILA ($\varnothing < 2\mu$ m)	43,41	36,14	27,66	18,37	7,49
SILTE ($2\mu\text{m} < \varnothing < 60\mu\text{m}$)	56,42	45,15	43,14	48,82	48,36
AREIA ($60\mu\text{m} < \varnothing < 200\mu\text{m}$)	0,17	18,71	29,20	32,81	46,15



a)



b)

Figura 7 - Curvas de distribuição granulométrica para as composições em estudo pelo método do densímetro; a) Volume Cumulativo e b) Volume incremental.

5.6 Análise granulométrica por difração a laser com preparação de amostra

Na Figura 8 e nas Tabelas 5 e 6, são apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser com a preparação de amostra segundo os parâmetros da ABNT. Ao analisar os dados é possível perceber uma distribuição de partículas multimodal para todas as composições estudadas. A composição CAU100 apresenta diâmetro médio de 12,78 μm , o diâmetro a 50%, que equivale ao diâmetro das partículas correspondentes a 50% passando na abertura de malha da peneira considerada (#200) de 6,04 μm e 17,98% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , correspondente a fração argila e 79,82% a fração silte e 2,20% a fração areia.

A composição CAU75 apresenta diâmetro médio de 6,24 μm onde o diâmetro a 50% corresponde a 3,29 μm , 27,96% da massa acumulada corresponde à fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) e 71,87% a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 0,18% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$).

A composição CAU50 apresenta diâmetro médio de 14,20 μm , 15,52% da massa acumulada corresponde à fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), 82,67% a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 1,81% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$).

A composição CAU25 apresenta diâmetro médio de 9,48 μm , 17,04% da massa acumulada corresponde a fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), 82,79% a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 0,17% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$). A composição QUARTZO apresenta diâmetro médio de 16,15 μm , 9,76% da massa acumulada corresponde a fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), 88,86% a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 1,38% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$).

Tabela 5 - Diâmetro de Partículas das composições em estudo pelo método de difração a laser (com preparação de amostras)

Amostras	Diâmetro da partícula a 10% (μm)	Diâmetro da partícula a 50% (μm)	Diâmetro da partícula a 90% (μm)	Diâmetro Médio das partículas (μm)
CAU100	1,34	6,04	37,87	12,78
CAU75	0,89	3,29	14,74	6,24
CAU50	1,48	7,75	38,96	14,20
CAU25	1,41	5,95	23,42	9,48
QUARTZO	2,03	11,27	38,70	16,15

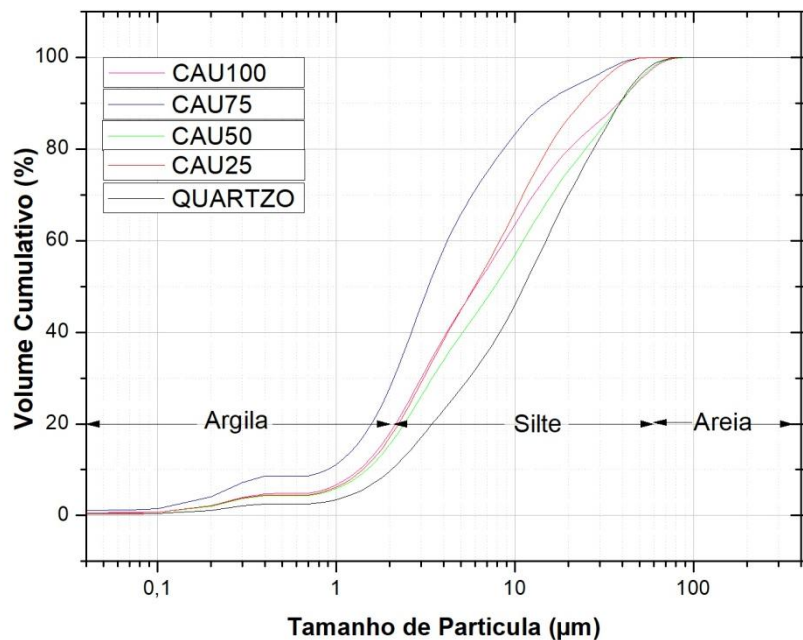
Fonte: Elaboração Própria (2017).

Tabela 6 - Frações argila, silte e areia para cada composição em estudo pelo método de difração a laser (com preparação de amostra).

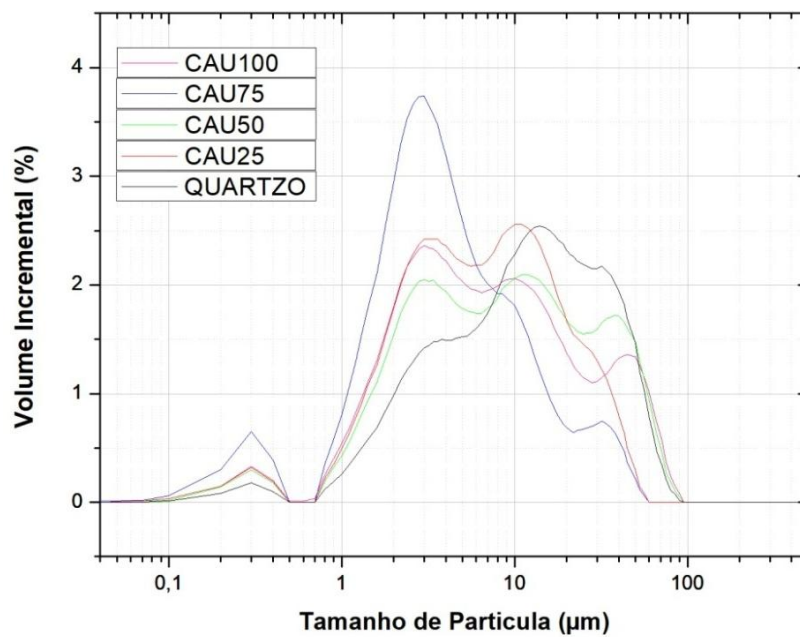
Fração	CAU100 (%)	CAU75 (%)	CAU50 (%)	CAU25 (%)	QUARTZO (%)
ARGILA ($\phi < 2 \mu\text{m}$)	17,98	27,96	15,52	17,04	9,76
SILTE ($2 \mu\text{m} < \phi < 60 \mu\text{m}$)	79,82	71,87	82,67	82,79	88,86
AREIA ($60 \mu\text{m} < \phi < 200 \mu\text{m}$)	2,20	0,18	1,81	0,17	1,38

Fonte: Elaboração Própria (2017).

Figura 8 - Curvas de distribuição granulométrica para as composições em estudo pelo método de difração a laser COM preparação de amostras; a) Volume Cumulativo e b) Volume incremental.



a)



b)

Fonte: Elaboração Própria (2017).

5.7 Análise granulométrica por difração a laser sem preparação de amostra

Na Figura 9 e nas Tabelas 7 e 8, são apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser com a preparação de amostra segundo os parâmetros da ABNT. Ao analisar os dados é possível perceber uma distribuição de partículas multimodal para todas as composições estudadas. A composição CAU100 apresenta diâmetro médio de 17,94μm, o diâmetro a 50%, que equivale ao diâmetro das partículas correspondentes a 50% passando na abertura de malha da peneira considerada (#200) de 11,20μm. A fração argila corresponde a 9,12% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2μm, 86,54% corresponde a fração silte e 4,34% a fração areia.

A composição CAU75 apresenta diâmetro médio de 22,95μm e o diâmetro a 50% de 11,44μm. Já a fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) corresponde a 8,56% da massa acumulada, 80,80% corresponde a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 10,64% a fração areia. A composição CAU50 apresenta diâmetro médio de 23,64μm. A fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), por sua vez, corresponde 8,86% da massa acumulada, 79,63% corresponde a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 11,51% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$).

A composição CAU25 apresenta diâmetro médio de 31,07μm. Neste caso, 7,48% da massa acumulada corresponde a fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), 74,71% a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 17,81% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$).

60 μm) e 17,81% a fração areia. A composição QUARTZO apresenta diâmetro médio de 39,90 μm . A fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) corresponde a 4,97% da massa acumulada, 68,67% a fração silte ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 26,36% a fração areia ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$).

Tabela 7 - Diâmetro de Partículas das composições em estudo pelo método de difração a laser (SEM preparação de amostras)

Amostras	Diâmetro da partícula a 10% (μm)	Diâmetro da partícula a 50% (μm)	Diâmetro da partícula a 90% (μm)	Diâmetro Médio das partículas (μm)
CAU100	2,13	11,20	46,64	17,94
CAU75	2,22	11,44	62,61	22,95
CAU50	2,17	12,55	64,02	23,64
CAU25	2,44	18,12	79,30	31,07
QUARTZO	3,39	30,27	91,52	39,90

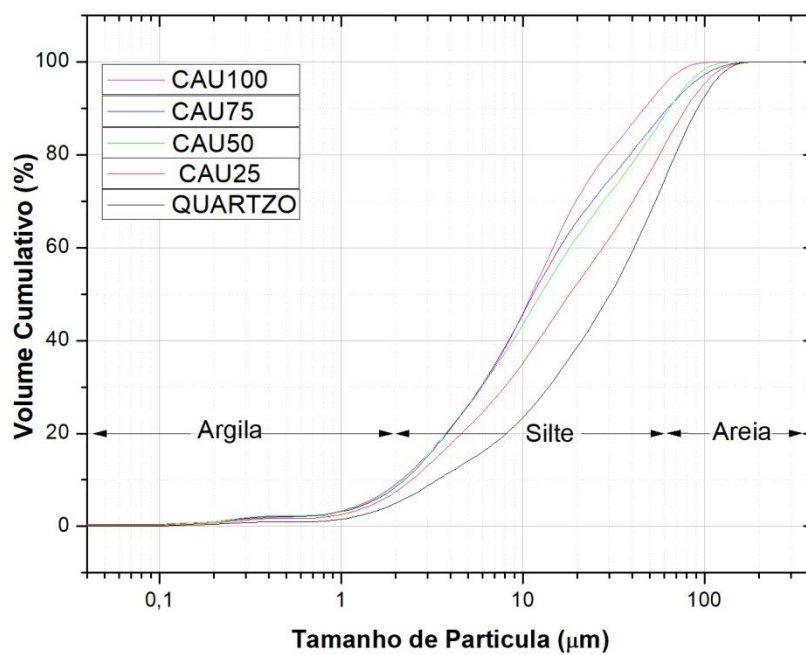
Fonte: Elaboração Própria (2017).

Tabela 8 - Frações argila, silte e areia para cada composição em estudo pelo método de difração a laser (SEM preparação de amostra).

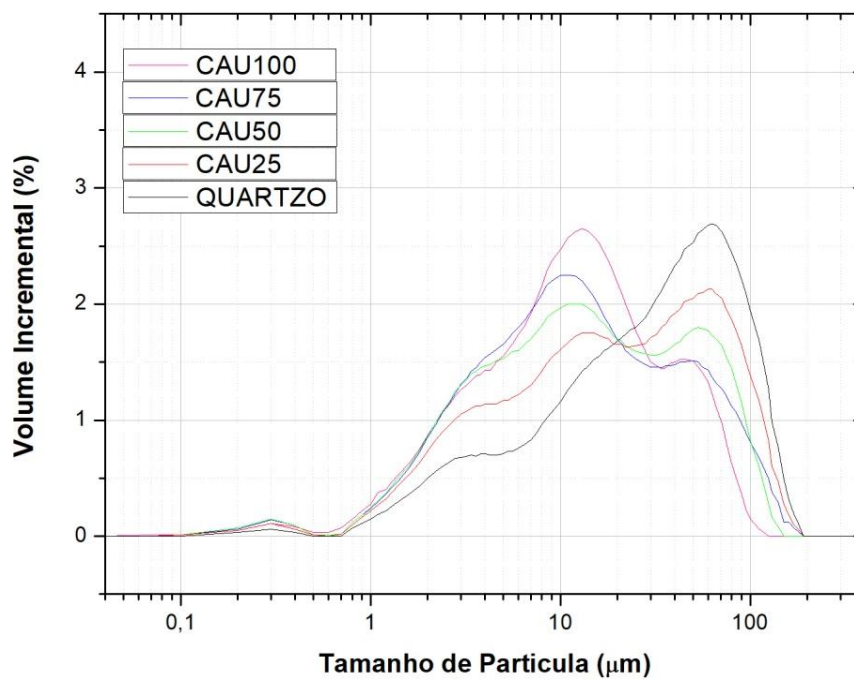
Fração	CAU100 (%)	CAU75 (%)	CAU50 (%)	CAU25 (%)	QUARTZO (%)
ARGILA ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$)	9,12	8,56	8,86	7,48	4,97
SILTE ($2 \mu\text{m} < \varnothing < 60 \mu\text{m}$)	86,54	80,80	79,63	74,71	68,67
AREIA ($60 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$)	4,34	10,64	11,51	17,81	26,36

Fonte: Elaboração Própria (2017).

Figura 9 - Curvas de distribuição granulométrica para as composições em estudo pelo método de difração a laser SEM preparação de amostras; a) Volume Cumulativo e b) Volume incremental.



a)



b)

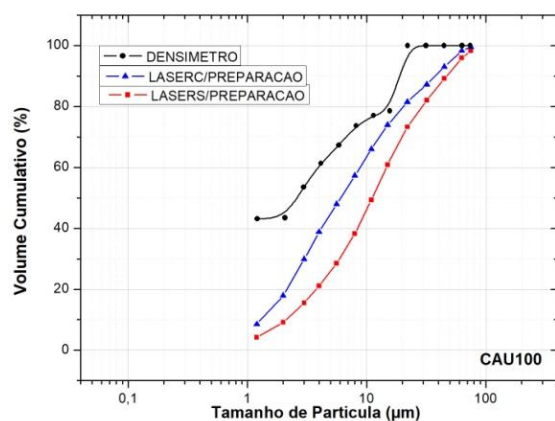
Fonte: Elaboração Própria (2017).

Os resultados obtidos no tópico acima não são referenciados na literatura, visto que cada estudo utiliza materiais com diferentes características físicas e químicas que afetam a obtenção da distribuição de tamanho de partícula.

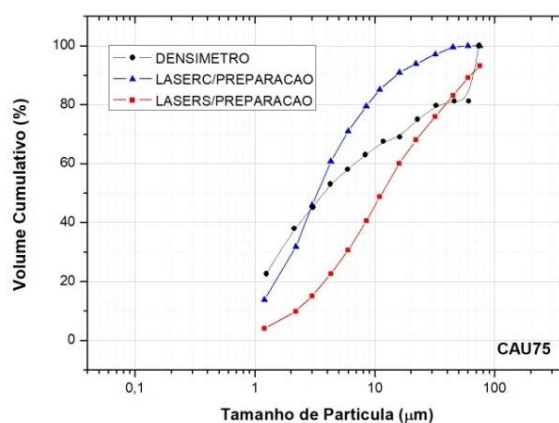
5.8 Comparação entre os métodos em estudo

As figuras 10 e 11 mostram as curvas de distribuição granulométrica das composições em estudo para os métodos avaliados.

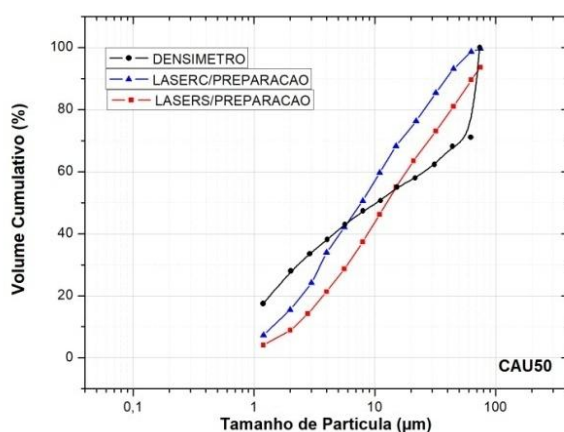
Figura 10 - Curvas da distribuição cumulativa do tamanho das partículas obtidos pelos métodos em estudo para cada composição.



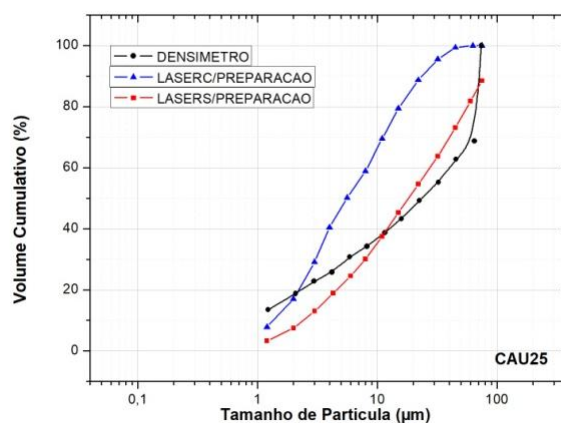
a)



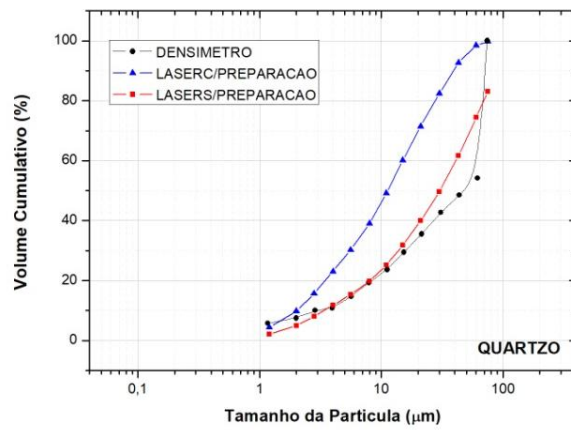
b)



c)



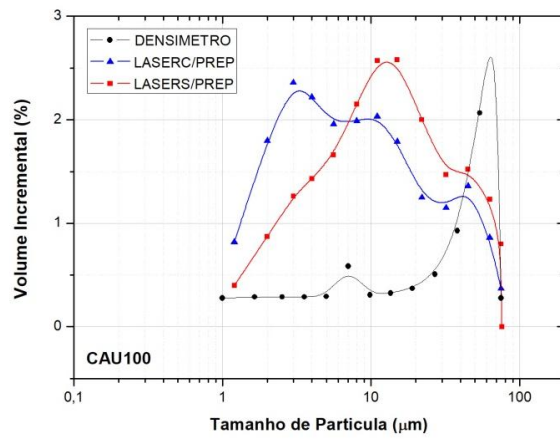
d)



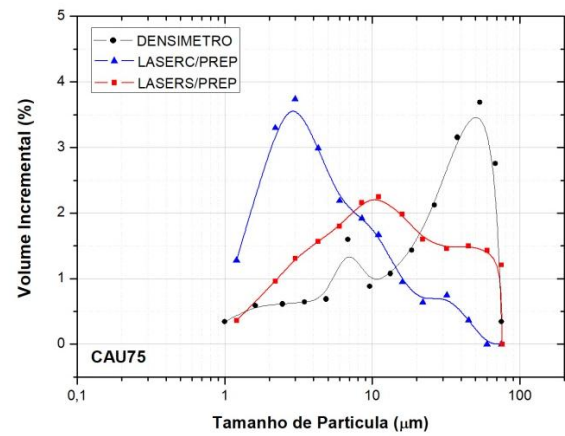
e)

Fonte: Elaboração Própria (2017).

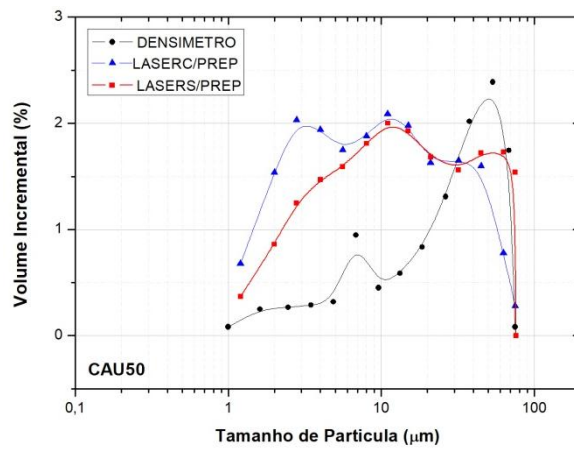
Figura 11 - Curvas da distribuição incremental do tamanho das partículas obtidos pelos métodos em estudo para cada composição.



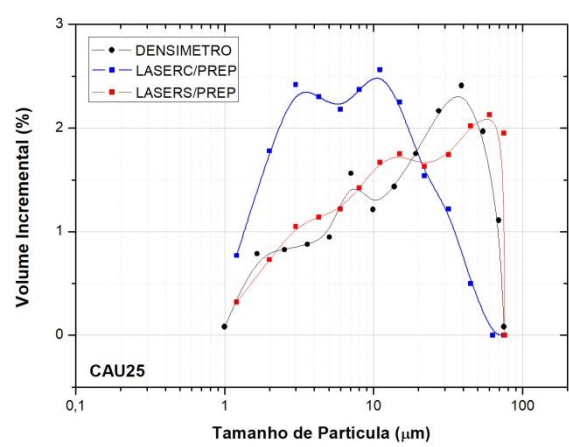
a)



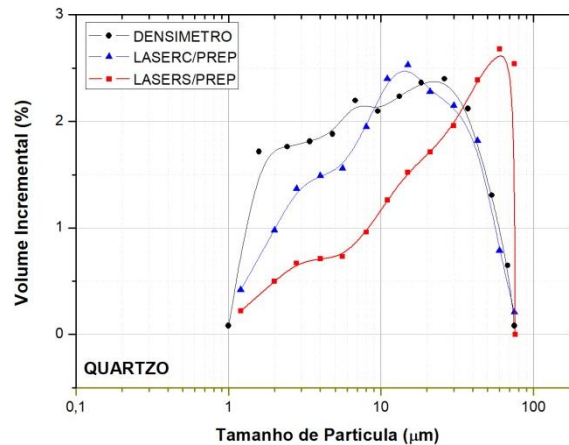
b)



c)



d)



e)

Fonte: Elaboração Própria (2017).

Os resultados obtidos mostram a diferença entre as curvas granulométricas geradas por cada método em estudo, gerando, com isto, diferenças na classificação textural das composições, ou seja, nas frações argila, silte e areia. Relacionando os resultados da classificação textural para os métodos de difração a laser com e sem preparação de amostra, é possível visualizar uma subestimação da fração argila para o método sem preparação. Isto mostra, que o pré-tratamento é importante, pois proporciona a quebra dos microagregados de argila, reduzindo o erro na superestimação da fração silte, característica dos equipamentos a laser. Estes resultados foram observados Di Stefano et. al. (2010), Sato et.al. (2015), Wen et. al. (2002), Ramaswamy e Rao, (2006).

Em relação às diferenças na classificação textural obtidas pelo método do densímetro e difração a laser com preparação de amostra, visualiza-se para todas as composições, uma subestimação da fração argila medida pela difração a laser. Isto se dá, devido a diferença do modo de obtenção do diâmetro equivalente entre as técnicas. A difração a laser mede o diâmetro do grão óptico e a partir deste, o diâmetro esférico equivalente, no entanto, os argilominerais apresentam partículas alongadas com grande relação de aspecto (diâmetro e espessura), daí o diâmetro óptico obtido é muito maior que o diâmetro esférico equivalente, fazendo com que grande parte do material medido como argila pelo método do densímetro seja medido como silte no método de difração a laser. Isto foi observado por muitos investigadores Beuselinck et al. (1998), Wen et. al. (2002), Di Stefano et. al. (2010).

Ramaswamy e Rao, 2006; Wen et. al. 2002 e Sato et.al. (2015) apontam um bom acordo entre os métodos em estudo para a fração areia em solos, visto que, nesta fração as partículas são praticamente esféricas. Porém, isto não foi visualizado nesta pesquisa, sendo

este fator atribuído ao tamanho das partículas de quartzo. Este representa a fração arenosa dos solos, foi utilizado passante na peneira de malha #200, e com isso estava dentro da faixa de tamanho considerado da fração argila, confundindo o equipamento e gerando erro na leitura da fração areia. Isto possivelmente caracteriza-se como uma limitação da técnica de difração a laser.

A análise granulométrica é utilizada, frequentemente, no estudo de solos para a determinação das frações granulométricas, sendo descritas com base no tamanho das partículas. No entanto, a padronização do tamanho das partículas para cada fração pode gerar erros na classificação dos solos. Devido a utilização de materiais padrão para a obtenção das formulações, foi possível conhecer previamente suas características mineralógicas, bem como, limitar a faixa de tamanho utilizado (#200). Com a comparação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas em estudo, foi possível observar que a amostra de caulim, estritamente argilosa, apresentou a soma das porcentagens da fração silte e areia maiores que a fração argila. Já a amostra de quartzo, estritamente arenosa, apresentou a soma das porcentagens da fração argila e silte maiores que a fração areia, para todas as técnicas envolvidas neste estudo. Dentre elas, a técnica do densímetro foi a que apresentou os valores percentuais de cada fração mais próximo da realidade para cada composição em estudo. Isto confirma uma baixa capacidade de desaglomeração dos grãos pelos métodos em estudo e uma baixa representatividade, podendo acarretar erros na classificação dos solos.

A técnica de difração a laser apresenta inúmeras vantagens sobre o método do densímetro, sendo estas: 1) técnica rápida e fornece informações mais detalhadas; 2) possui uma reprodutibilidade melhor; e 3) requer pequenas quantidades de amostra. Porém, nem mesmo esta conseguiu aferir as frações de argila, silte e areia com alta veracidade, visto que, na composição composta apenas por caulim (CAU100) foram identificados maiores valores relacionados a fração silte e porcentagens elevadas de fração areia (SEM preparação de amostra).

Segundo Gossens (2008), variações na densidade, forma de partículas e mineralogia das faixas de areia, silte e argila, são os principais fatores que levam as diferenças. Porém, neste estudo, foram utilizados materiais padrões em diferentes composições, de modo a eliminar possíveis diferenças de densidade, forma e mineralogia das partículas, e mesmo assim, foram observadas diferenças entre a classificação textural das composições para os diferentes métodos, reforçando a afirmativa de que a diferença entre os princípios físicos que regem cada método são os maiores responsáveis pela não igualdade dos resultados obtidos.

Em geral, não existe correlação universal entre os métodos de análise granulométrica, de modo que, o estudo destas correlações é necessário para a verificação da aplicabilidade de cada técnica.

5.9 Análise de variância entre os métodos do densímetro e difração a laser (COM preparação de Amostra).

De acordo com os dados experimentais obtidos, cinco regressões lineares foram realizadas, sendo uma para cada composição estudada por um método de análise granulométrica, tendo como variável dependente (Y) o volume cumulativo (%) e variável independente (X), o tamanho da partícula.

No Quadro 4, estão apresentados os resultados estatísticos da análise de variância, com o objetivo de avaliar a interrelação dos métodos de análise granulométrica em estudo. Todos os testes foram realizados ao nível de significância $\alpha = 5\%$.

Quadro 4 - Resultado para análise estatística para correlação entre os métodos do densímetro e difração a laser (Com preparação de amostra).

Análise Estatística	CAU100	CAU75	CAU50	CAU25	QUARTZO
S₁	186,16	133,74	76,81	49,69	62,02
S₂	312,61	322,04	272,05	420,59	251,31
S₁ / S₂	1,68	2,4	3,54	8,46	4,05
Ftabelado (5%)	4,84	4,84	4,84	4,84	4,84
H₀	<u>Aceita</u>	<u>Aceita</u>	<u>Aceita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Aceita</u>
H₁	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>
Conclusão	Densímetro = Difração à Laser	Densímetro = Difração à Laser	Densímetro = Difração à Laser	Densímetro ≠ Difração à Laser	Densímetro = Difração à Laser

Fonte: Elaboração própria com base nos dados calculados pelo software Microsoft Excel

De maneira simples, a análise de variância testa a hipótese nula de representatividade do modelo para explicação do fenômeno. Os resultados apresentados acima para as composições CAU100, CAU75, CAU50 e QUARTZO, comparam a propriedade para os dois métodos e comprovam, estatisticamente, que não há diferença entre utilizar qualquer método

de análise granulométrica em estudo. Os valores encontrados de $F_{\text{calculado}}$, medidos a partir da razão entre as variâncias dos modelos, são menores do que o F_{tabelado} pela tabela de Fisher-Snedecor, para 11 graus de liberdade, portanto encontra-se dentro da região de aceitação da hipótese nula (H_0) com uma confiança de 95% que estes métodos, de fato, reproduzem o mesmo resultado. Já para a composição CAU25 a hipótese nula foi rejeitada, visto que o $F_{\text{calculado}}$ se apresentou maior que o F_{tabelado} , e por isto encontra-se no interior da região de rejeição.

5.10 Análise de variância entre os métodos de difração a laser com e sem preparação de amostra.

Com base nos dados experimentais obtidos, cinco regressões lineares foram realizadas, sendo uma para cada composição estudada por um método de análise granulométrica, tendo como variável dependente (Y) o volume cumulativo (%) e variável independente (X), o tamanho da partícula.

No Quadro 5 estão apresentados os resultados estatísticos da análise de variância, com o objetivo de avaliar a interrelação dos métodos de análise granulométrica em estudo. Todos os testes foram realizados ao nível de significância $\alpha = 5\%$.

Quadro 5 - Resultado para análise estatística para correlação entre os métodos de difração a laser COM e SEM preparação de amostra.

Análise Estatística	CAU100	CAU75	CAU50	CAU25	QUARTZO
S_1	855,84	914,06	853,95	973,63	920,91
S_2	894,76	788,89	758,1	655,13	577,21
S_1 / S_2	1,04	1,15	1,12	1,48	1,59
$F_{\text{tabelado}} (5\%)$	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94
H_0	<u>Aceita</u>	<u>Aceita</u>	<u>Aceita</u>	<u>Aceita</u>	<u>Aceita</u>
H_1	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>	<u>Rejeita</u>
Conclusão	Laser (Com preparação) = Laser (Sem preparação)	Laser (Com preparação) = Laser (Sem preparação)	Laser (Com preparação) = Laser (Sem preparação)	Laser (Com preparação) = Laser (Sem preparação)	Laser (Com preparação) = Laser (Sem preparação)

Fonte: Elaboração própria com base nos dados calculados pelo software Microsoft Excel

Uma análise conjunta das tabelas de variância para os métodos de laser com e sem preparação de amostra, mostra que em 100% dos casos estudados a hipótese nula é aceita, indicando que do ponto de vista estatístico, a preparação da amostra não influencia os resultados de análise granulométrica por difração a laser para as composições em estudo. Os valores encontrados de $F_{calculado}$, medidos a partir da razão entre as variâncias dos modelos, são menores do que o $F_{tabelado}$ pela tabela de Fisher-Snedecor, para 99 graus de liberdade, portanto encontra-se dentro da região de aceitação com uma confiança de 95%.

Este resultado apenas confirma o que já era esperado, de acordo com a semelhança visualizada nas curvas de distribuição granulométrica dos métodos a laser com e sem preparação de amostra (Figuras 14 e 15). Este estudo apresenta uma maior garantia em relação a análise de variância entre os métodos de sedimentação e difração a laser, devido em estatística, um tamanho de amostra maior normalmente leva a uma estimativa melhor do parâmetro populacional.

Nobile et. al. (2014) e Gilherme et.al. (2015) compararam quantitativamente os métodos de análise granulométrica através da análise de variância. Nobile et. al. (2014) avaliou os métodos de peneiramento e densimetria em amostras de solos, no qual verificou que a sedimentação tem maior precisão na quantificação das frações de areia, silte e argila, corroborando com os resultados obtidos dentre os métodos estudados. Gilherme et.al. (2015), por sua vez, comparou através da análise de variância os métodos de análise de imagem e difração a laser, não ocorrendo diferença estatística entre os métodos.

5.11 Análise da correlação da distribuição granulométrica pelo método do densímetro com o método de difração a laser com preparação de amostra.

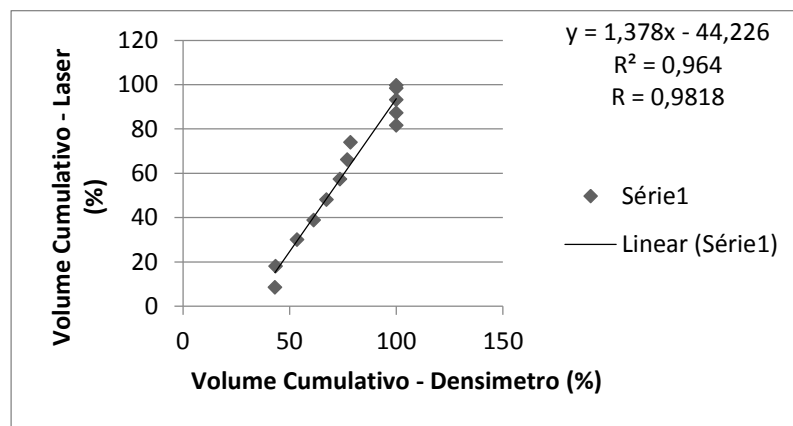
Para quantificar o grau de correlação entre estes métodos, a análise de regressão linear é empregada (Gráficos 1 a 5), a partir dos resultados obtidos para cada método. Se os parâmetros de cada técnica forem idênticos, os dados conspirariam como uma linha reta. As variáveis examinadas são a porcentagem de volume cumulativo pelo método de difração a laser como variável dependente Y e porcentagem do volume cumulativo pelo método do densímetro como variável independente X. Foram correlacionados os volumes cumulativos referentes aos doze pontos calculados a partir das leituras do densímetro com os volumes cumulativos de doze pontos do método de difração, no qual os valores de diâmetro correspondente fossem semelhantes ao do método do densímetro. Isto é possível somente

porque a correlação é realizada entre os volumes cumulativos de cada método, mantendo a faixa de tamanho de partícula iguais para ambos.

5.11.1 Composição CAU100

O Gráfico 1 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método do densímetro com o método de difração a laser com a preparação da amostra CAU 100 normatizada pela NBR 7181.

Gráfico 1 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 100



Fonte: Elaboração Própria (2017).

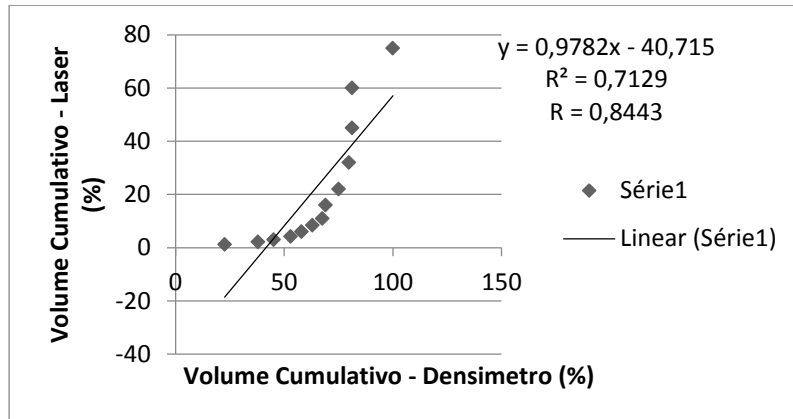
A partir da análise do Gráfico 1, é possível verificar a existência de uma correlação linear entre os dois métodos, visto que o coeficiente de determinação obtido (R^2) é igual a 0,9640, garantindo a qualidade no ajuste do modelo e indicando que este foi capaz de explicar os dados coletados.

O coeficiente de correlação (R), por sua vez, é igual a 0,9818 e indica uma relação fortíssima entre as variáveis em análise de acordo com o Quadro 3.

5.11.2 Composição CAU 75

O Gráfico 2 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método do densímetro com o método de difração a laser com a preparação da amostra CAU 75 normatizada pela NBR 7181.

Gráfico 2 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 75



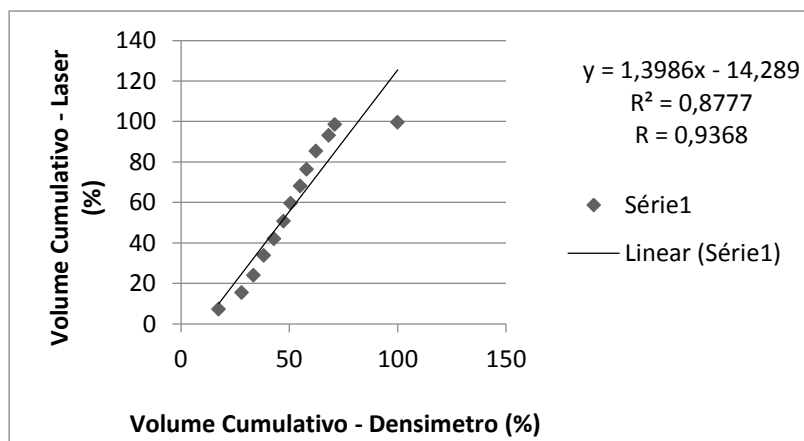
Fonte: Elaboração Própria (2017).

De acordo com o Gráfico 2 é possível inferir uma correlação linear entre ambos os métodos com qualidade no ajuste do modelo garantido pelo coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,7129 e uma forte relação entre as variáveis analisadas a partir do valor do coeficiente de correlação (R) equivalente a 0,8443 (Quadro 3).

5.11.3 Composição CAU 50

O Gráfico 3 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método do densímetro com o método de difração a laser com a preparação da amostra CAU 50 normatizada pela NBR 7181.

Gráfico 3 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 50



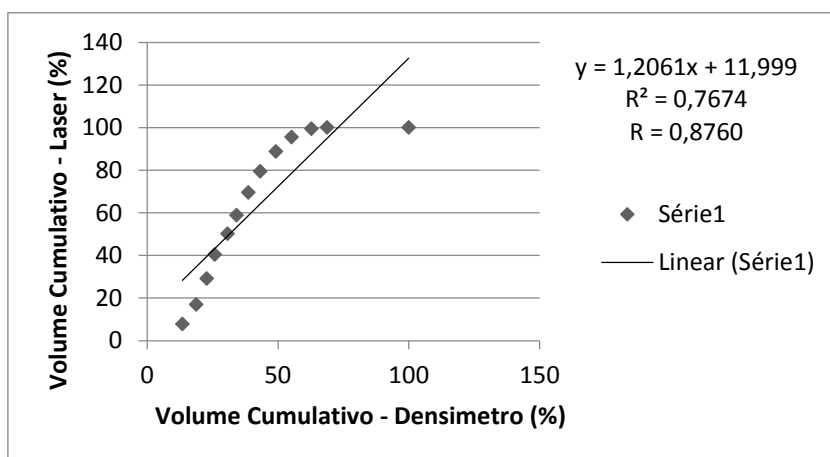
Fonte: Elaboração Própria (2017).

A análise do Gráfico 3 permite a conclusão que as variáveis em estudo possuem uma relação fortíssima visto que o coeficiente de correlação (R) é igual a 0,9368, e que o modelo escolhido foi completamente capaz de explicar os dados coletados devido ao coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,8777.

5.11.4 Composição CAU 25

O Gráfico 4 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método do densímetro com o método de difração a laser com a preparação da amostra CAU 25 normatizada pela NBR 7181.

Gráfico 4 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - CAU 25



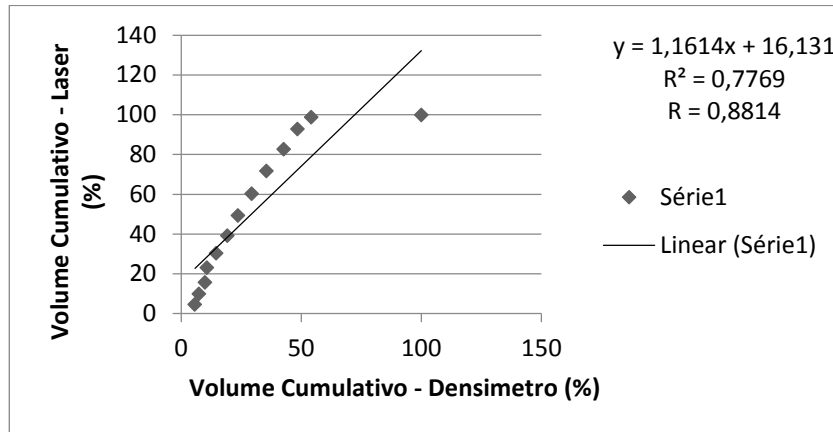
Fonte: Elaboração Própria (2017).

De acordo com o Gráfico 4, é possível observar uma forte relação entre as variáveis analisadas com os pontos bem próximos a curva e o coeficiente de correlação (R) igual a 0,8760, já o coeficiente de determinação (R^2) é igual a 0,7674 e equivale a qualidade do modelo escolhido na explicação dos dados coletados.

5.11.5 Composição QUARTZO

O Gráfico 5 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método do densímetro com o método de difração a laser com a preparação da amostra QUARTZO normatizada pela NBR 7181

Gráfico 5 - Correlação entre método densímetro e o método difração a laser com preparação de amostra - QUARTZO



Fonte: Elaboração Própria (2017).

A análise do Gráfico 5 permite observar uma correlação linear entre os métodos em estudo. Com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,7769, indicando a qualidade do ajuste do modelo e o coeficiente de correlação (R) igual a 0,8814 mostrando uma forte relação entre as variáveis analisadas.

Após a apresentação dos gráficos de correlação dos volumes cumulativos obtidos pelo método densímetro e método de difração a laser para distribuição granulométrica das composições em estudo, é possível afirmar que os resultados obtidos em ambas as técnicas são semelhantes para os volumes cumulativos. Para cada técnica isoladamente, o volume cumulativo esta em função do tamanho da partícula, ou seja, para cada faixa de tamanho, um volume de partículas com este tamanho foi obtido durante o ensaio. Com estes dados e considerando as classes de tamanho correspondente as obtidas pela técnica de sedimentação é possível afirmar que ambas as técnicas permitem a obtenção de resultados semelhantes para as composições em estudo.

5.12 Análise da correlação da distribuição granulométrica pelo método de difração a laser com e sem preparação de amostra

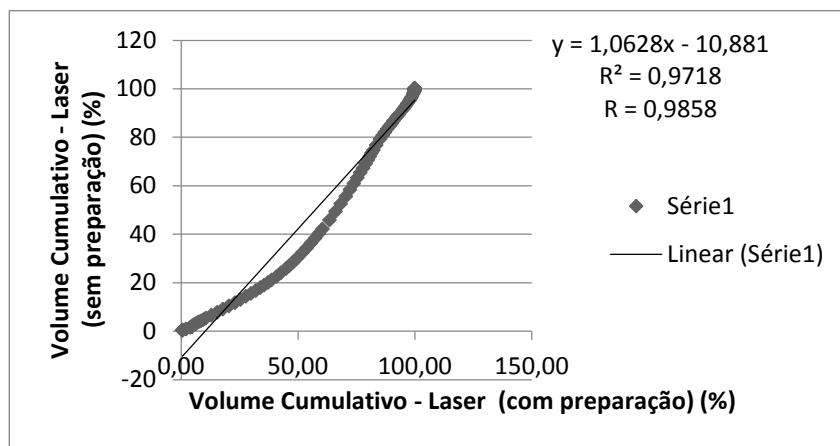
Para quantificar o grau de correlação entre estes métodos, a análise de regressão linear é empregada (Gráficos 6 a 10) a partir dos resultados obtidos para cada método. As variáveis examinadas são a porcentagem de volume cumulativo pelo método de difração a laser SEM preparação de amostras como variável dependente Y e porcentagem do volume

cumulativo pelo método de difração a laser com preparação como variável independente X. Foram correlacionados os volumes cumulativos referentes aos cem pontos gerados pelo ensaio de granulometria por difração a laser com e sem preparação de amostras.

5.12.1 Composição CAU100

O Gráfico 6 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método de difração a laser com e sem preparação da amostra para composição CAU100.

Gráfico 6 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU100



Fonte: Elaboração Própria (2017).

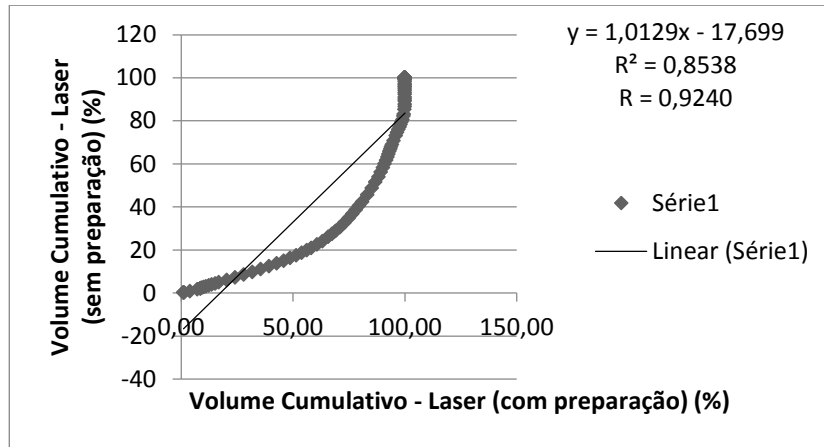
A partir da análise do gráfico 6 é possível verificar a existência de uma correlação linear entre os dois métodos, visto que o coeficiente de determinação obtido (R^2) é igual a 0,9718, garantindo a qualidade no ajuste do modelo e indicando que este foi capaz de explicar os dados coletados.

O coeficiente de correlação (R), por sua vez, é igual a 0,9858 e indica uma relação fortíssima entre as variáveis em análise de acordo com o Quadro 3.

5.12.2 Composição CAU75

O Gráfico 7 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método de difração a laser com e sem preparação da amostra para composição CAU75.

Gráfico 7 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU75



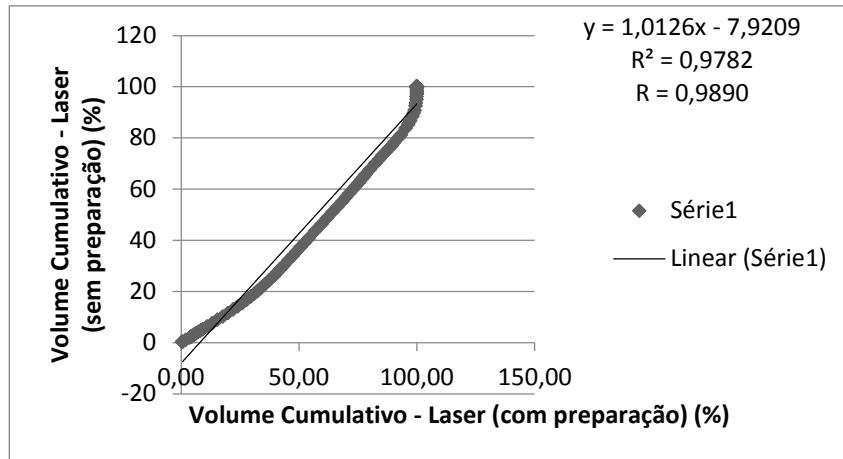
Fonte: Elaboração Própria (2017).

De acordo com o gráfico 7 é possível inferir uma correlação linear entre ambos os métodos com qualidade no ajuste do modelo garantido pelo coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,8538 e uma fortíssima relação entre as variáveis analisadas a partir do valor do coeficiente de correlação (R) equivalente a 0,9240 (Quadro 3).

5.12.3 Composição CAU50

O Gráfico 8 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método de difração a laser com e sem preparação da amostra para composição CAU50.

Gráfico 8 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU50



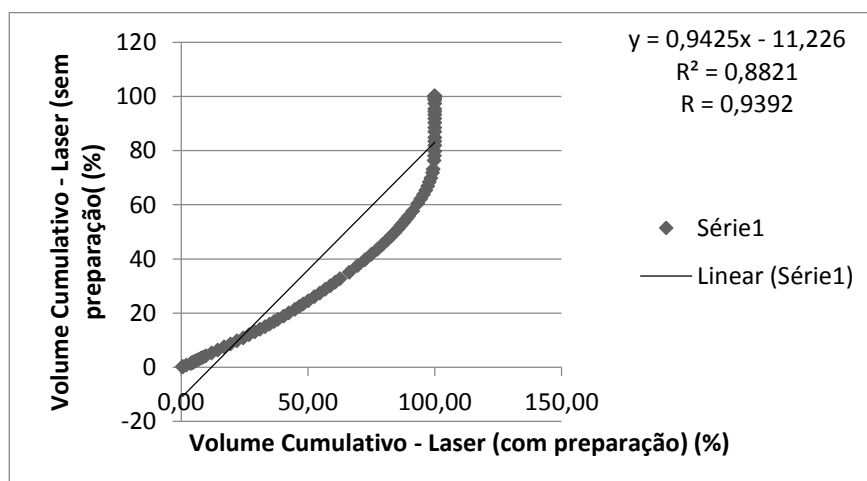
Fonte: Elaboração Própria (2017).

A análise do gráfico 8 permite a conclusão de que as variáveis em estudo possuem uma relação fortíssima visto que o coeficiente de correlação (R) é igual a 0,9890, e que o modelo escolhido foi completamente capaz de explicar os dados coletados devido ao coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9782.

5.12.4 Composição CAU25

O Gráfico 9 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método de difração a laser com e sem preparação da amostra para composição CAU25.

Gráfico 9 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – CAU25



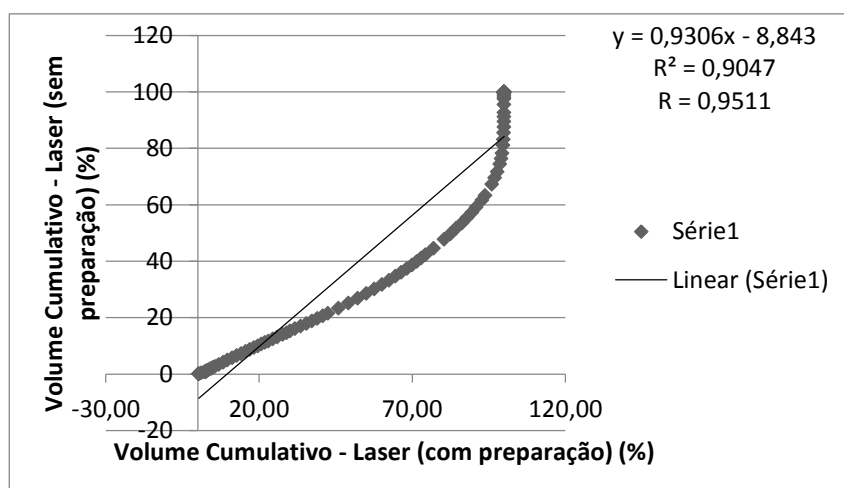
Fonte: Elaboração Própria (2017).

De acordo com o gráfico 9 é possível observar uma fortíssima relação entre as variáveis analisadas com os pontos bem próximos a curva e o coeficiente de correlação (R) igual a 0,9392, já o coeficiente de determinação (R^2) é igual a 0,8821 e equivale a qualidade do modelo escolhido na explicação dos dados coletados.

5.12.5 Composição QUARTZO

O Gráfico 10 apresenta a correlação entre os volumes cumulativos obtidos pelo método de difração a laser com e sem preparação da amostra para composição QUARTZO.

Gráfico 10 - Correlação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação da amostra – QUARTZO



Fonte: Elaboração Própria (2017).

A análise do gráfico 10 permite observar uma correlação linear entre os métodos em estudo. Com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9047, indicando a qualidade do ajuste do modelo e o coeficiente de correlação (R) igual a 0,9511 mostrando uma fortíssima relação entre as variáveis analisadas.

Após a apresentação dos gráficos de correlação dos volumes cumulativos obtidos pelos métodos de difração a laser COM e SEM preparação da amostra para a obtenção da distribuição granulométrica das composições em estudo, é possível afirmar que os resultados obtidos em ambas as técnicas são estatisticamente semelhantes para todas as composições em estudo. Para cada técnica isolada, o volume cumulativo esta em função do tamanho da partícula, ou seja, para cada faixa de tamanho, um volume de partículas com este tamanho esta associado.

Beuselinck (1998), Wen et. al. (2002) e Blott et. al. (2006), utilizaram a análise de regressão linear para avaliar a tendência entre os volumes cumulativos e a classificação textural para diferentes métodos de análise granulométrica, sugerindo equações que transportam os resultados de um método para outro.

Analizando conjuntamente todos os dados e partindo-se de composições de referencia caracterizadas por DRX, ATs e FRX, foi possível, inicialmente, comprovar as composições em estudo através da redução dos picos característicos da caulinita em detrimento do crescimento dos picos característicos do quartzo, quando esta vai reduzindo na composição. Associado aos difratogramas tem-se a análise de fluorescência que também nos permite aferir quanto às composições em estudo. A redução gradativa da perda ao fogo e o aumento de sílica a medida que aumenta-se o teor de quartzo também são evidencias que comprovam as composições. Para cada composição de referencia foi realizado a análise da distribuição do tamanho de partícula através do método do densímetro e pelo método de difração a laser, sendo este último realizado de duas formas: com a mesma preparação de amostra do método do densímetro normatizado pela ABNT NBR7181, e outro sem preparação de amostra. Os resultados foram comparados e correlacionados por meio de métodos estatísticos. Através da ferramenta de análise de variância pelo teste F verificou o comportamento das variáveis de ambos os métodos para fim de discriminação entre eles. Os dados obtidos mostraram que os resultados em ambos os métodos são estatisticamente iguais, independente da preparação da amostra.

Quanto ao estudo da classificação textural das composições em estudo foram identificadas diferenças entre os teores das frações argila, silte e areia para os diferentes métodos avaliados, devido principalmente, as diferenças entre os princípios físicos das técnicas ao obter o diâmetro esférico das partículas, o que é determinante no resultado final da análise. O método do densímetro mostrou-se o mais preciso na quantificação das frações, possuindo maior sensibilidade na determinação da fração argila. O método de difração a laser, por sua vez, subestimou a fração argila e superestimou a fração silte, sendo esta maior para o método sem a preparação de amostra. A fração areia foi subestimada em todos os métodos analisados. Outros estudos apontaram que a fração areia não apresentava variações drásticas de um método para o outro. No entanto, foi possível visualizar que dependendo do tamanho das partículas arenosas presentes no solo, esta realidade pode ser alterada. O quartzo utilizado nas composições em estudo, representa a fração arenosa do solo, e portanto, deveria ser identificado como tal.

A correlação foi realizada por meio do coeficiente de correlação linear (R) obtido pela regressão linear entre os volumes cumulativos de cada método em estudo. Este indicou uma forte relação entre os resultados dos métodos do densímetro e difração a laser com preparação de amostras e uma fortíssima relação entre os métodos de difração a laser com e sem preparação.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo, obtiveram-se as seguintes conclusões:

De acordo com as caracterizações física e mineralógica das amostras em estudo foi possível confirmar as composições utilizadas;

Através do método do hidrômetro foi possível obter a curva de distribuição granulométrica para as composições em estudo, como também suas respectivas frações argila, silte e areia;

Através do método de difração a laser foi possível obter a curva de distribuição granulométrica para as composições em estudo com e sem preparação de amostra, como também, suas respectivas frações argila, silte e areia;

A comparação entre o método de difração a laser (COM e SEM preparação de amostra) indicou que, estatisticamente, não há diferença na utilização dos métodos em estudo. Já a comparação entre o método do hidrômetro e o método de difração a laser com preparação de amostra relatou o mesmo, exceto para a composição CAU25.

Os gráficos de dispersão obtidos pela regressão linear indicaram o ajuste do modelo para as variáveis em estudo e o coeficiente de correlação entre elas. Destacou-se então mostrou uma forte dependência entre o método do hidrômetro e o método de difração a laser com preparação de amostra, e uma fortíssima dependência entre os métodos a laser com e sem preparação, com confiança de 95%.

Em geral, pode-se afirmar que os resultados relacionados ao volume cumulativo da distribuição do tamanho de partícula são estatisticamente iguais, independente do método utilizado. Com isto, pode-se inferir que a preparação de amostra para o método a laser não interferiu significativamente nos resultados obtidos.

7 REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Carlos, v. 305, n. 48, p.34-37, mar. 2002.
- ALLEN, T. Particle Size Measurement, 2º edição, Londres: Chapman and Hall, 1973.
- ALVES, J. B., **Caracterização técnico-econômica dos principais minerais utilizados na indústria de petróleo brasileira**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- ARAÚJO, I. O. et al. Caracterização Química de Caulins de Junco do Seridó-PB. **Cerâmica Industrial**, Campina Grande, v. 17, n. 2, p.37-38, abr. 2012.
- ARAÚJO, P.E.R. et al. **Análise granulométrica de argilas por difração a laser**. In: CARVALHO JÚNIOR, Álvaro Barbosa de. **Preparação e caracterização de quartzo particulado e discos quartzo-teflon para dosimetria termoluminescente das radiações ionizantes**. 2010. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- ASFORA, V. K.; **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Recife: O Autor, 2010. 104 folhas, il : figs.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo - Análise Granulométrica. Rio de Janeiro: 1984. Disponível em: <<https://engenhariacivilfsp.files.wordpress.com/2015/03/nbr-7181.pdf>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- BARBETTA, P. A. **Estatística**: Para cursos de engenharia e informática / Pedro Alberto Barbeta, Marcelo Menezes Reis, Antônio Cezar Bornia. – 3.ed. – São Paulo: Atlas, 2010.
- BARDET, J. P., 1997, Experimental Soil Mechanics, Prentice Hall, New York.
- BAUER, L. **Estimação do Coeficiente de Correlação de Spearman Ponderado**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Epidemiologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11499/000616112.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2017.
- BAVER, L.D., GARDNER, W.H. & GARDNER, W.R. **Soil physics**. 4.ed. New York, John Wiley, 1972. 498p.
- BEUSELINCK, L. et al. Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. **Catena**, Belgium, v. 32, n. 1, p.193-208, abr. 1998.
- BEVERWIJK, A.. PARTICLE SIZE ANALYSIS OF SOILS BY MEANS OF THE HYDROMETER METHOD. **Sedimentary Geology**, Kampen, v. 1, n. 1, p.403-406, ago. 1967.

BLOTT, S. J. et al. Particle size analysis by laser diffraction. **Geological Society**, London, v. 232, n. 1, p.63-73, jan. 2004.

BRASILEIRO, C. T. **Estudo da correlação entre métodos de determinação de capacidade de troca de cátions (CTC) de argilas bentoníticas**. 2016. 70 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

BRISOLA D. F., FERNANDES T. L. A. P., **Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de raios X**, XVI Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro, 202-208.

BRITO, B. M. A. de et al. **Estudo comparativo de metodologias para determinação da distribuição granulométrica de argilas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 59., 2015, Barra dos Coqueiros. **Anais**. Barra dos Coqueiros: ABCERAM, 2015. p. 1 - 12.
 CALLEGARI-JACQUES, Sidia M. Bioestatística: princípios e aplicações. Porto Alegre: Artemed, 2003. 255p.

CARRISSO, R. C. C.; CORREIRA, J. C. G.. CLASSIFICAÇÃO E PENEIRAMENTO. In: CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Tratamento de Minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2004. p. 197-238.

CIPRIANO, P. E. et al. Comparação de métodos de análise textural em diferentes solos de Minas Gerais. **Convibra**, v. 82, p.1-12, mar. 2015. Disponível em: <http://www.convibra.org/upload/paper/2016/82/2016_82_12488.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2017.

CONLEY, R. F.. Some Inherent Errors in Hydrometer Sedimentation Analysis. **Powder Technology**, New Jersey, v. 70, n. 3, p.102-106, abr. 1969.

CRESPO, Antônio Arnot. **Estatística Fácil**. São Paulo: Saraiva, 2009.

CUNHA, J. C. et al. Comparação de dispersantes químicos na análise granulométrica de solos do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 8, p.783-789, mar. 2014.

CUNHA, J. C. **Comparação de dispersantes Químicos na análise da granulométrica de solos do estado de pernambuco**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

DANTAS, R. A. **Engenharia de Avaliações: uma introdução a metodologia científica** – São Paulo: Pini, 1998.

DENARI, G. B. **Princípios e aplicações de análise térmica**/org.por Gabriela Bueno Denari e Eder Tadeu Gomes Cavalheiro. São Carlos: IQSC, 2012.

DENIT, Departamento Nacional de Infra- Estrutura de Transportes, Solo – Análise Granulométrica, DNER-ME 051/94.

DIAS, J. A.; **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**, 2004. http://w3.ualg.pt/~jldias/JAD/ebooks/Sedim/SedimB_AG.pdf, Acesso em 13/01/16.

DIDONÉ, E. J. **Técnica a Laser pra descrição do tamanho das partículas**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2011. 20 slides, color. Disponível em: <http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disiplinas/FisicaSolo/SEM_granulometria_laser.pdf>. Acesso em: 04 set. 2017.

Difração Laser: Distribuição de tamanho de partículas desde nanômetros a milímetros. Distribuição Elaborado por Malvern. Disponível em: <<https://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction>>. Acesso em: 04 jul. 2017.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro,RJ). Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997.

EMERSON WW, WEISSMANN D. **Particle density and the plummet balance**. Australian Journal of Soil Research. 2000; 38(1):203±11.

FEGAN. S.D. **PARTICLE SIZE CLASSIFIERS**. 2. ed. Nova York: American Institute Of Chemical Engineers, 1993.

FISHER, P. et al. Adequacy of laser diffraction for soil particle size analysis. **Plos One**, Canada, v. 12, n. 5, p.1-20, abr. 2017.

FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. ANÁLISE MICROGRANULOMÉTRICA – MALVERN E SEDIGRAPH. In: SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. **TRATAMENTO DE MINÉRIOS: PRÁTICAS LABORATORIAIS**. Rio de Janeiro: Cetem – Centro de Tecnologia Mineral, 2007. p. 101-122. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1030/1/Cap5Microgranulométrica_modif..pdf>. Acesso em: 04 set. 2017.

GARCÍA, J; MEDINA, H.; NÖÑEZ, D.. El método del hidrómetro: influencia de los tiempos de lecturas en el cálculo de la distribución del tamaño de partículas en suelos de la habana. **Cultivos Tropicales**, Cuba, v. 29, n. 2, p.21-26, jan. 2008.

GOOSSENS, D.. Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments:: a comparative study of ten instruments for wet analysis. **Sedimentology**, France, v. 55, n. 1, p.65-96, jan. 2008.

GUILFORD, J. P. Fundamental statistics in psychology and education. 4.ed. New York: McGraw-hill Book, 1950. 605p.

GUILHERME, P. D. B. et al. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE SEDIMENTOS DE PRAIAS ARENOSAS ATRAVÉS DE IMAGENS DIGITAIS. DESCRIÇÃO DE UM PROTOCOLO DE MENSURAÇÃO DE PARTÍCULAS NO SOFTWARE IMAGEJ - FIJI. **Brazilian Journal Of Aquatic Science And Technology**, Paraná, v. 19, n. 2, p.23-32, set. 2015.

HEAD, K. H., 1992, Manual of Soil Laboratory Testing, Volume 1:Soil Classification and Composition Tests, 2nd ed., Pentech Press, London.

IONASHIRO, M. **Giolito**: Fundamentos da Termogravimetria. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS S. J.; LUM L.H. GOETZEL, G. C. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 52., 2008, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ABCERAM, 2008. p. 1 - 13.

JORGE, J. A.; PAULA, J. L.; MENK, J. R. F. COMPARAÇÃO DE DOIS MÉTODOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE SOLOS UTILIZADOS PELO SNLCS/EMBRAPA E IAC. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 7, n. 20, p.865-871, jul. 1985. Disponível em: <<https://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/viewFile/15884/9967>>. Acesso em: 03 jul. 2017.

KONERT, M.; VANDENBERGHE, J. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction.. **Sedimentology**, Boston, v. 44, n. 3, p.523-525, jun. 1997.

KOWALENKO, C.G.; BABUIN, D. Inherent factors limiting the use of laser diffraction for determining particle size distributions of soil and related samples. **Geoderma**, Canada, v. 2, n. 1, p.22-28, jan. 2013.

LAMBE, T. W, 1951, Soil Testing for Engineers, John Wiley andn Sons, New York.
LIRA, Sachiko Araki. **ANÁLISE DE CORRELAÇÃO: ABORDAGEM TEÓRICA E DE CONSTRUÇÃO DOS COEFICIENTES COM APLICAÇÕES**. 2004. 2009 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Métodos Numéricos em Engenharia, Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <http://www.ipardes.gov.br/biblioteca/docs/dissertacao_sachiko.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2017.

LOIZEAU, J.L., Arbouille, D., Santiago, S., and Vernet, J- P., 1994,“Evaluation of a Wide Range Laser Diffraction Grain Size Analyzer for Use with Sediments,” *Sedimentology*, Vol. 41, pp. 353–361.

MALENA, R.; AURÉLIO, J. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 2, p.1-8, jun. 2001.

MARSALEK, R.; SASSIKOVA, M. Characterization of the size distribution of subbituminous coal by laser diffraction. **Instrumentation Science And Technology**, Ostrava, v. 44, n. 3, p.233-240, jan. 2016.

MAURI, Jocimar et al. DISPERSANTES QUÍMICOS NA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE LATOSSOLOS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 1, p.1277-1284, jan. 2011.

MCCAVE, I. N., SYVITSKI, J. P. M. (1991). Principles and methods of geological particle size analysis. In J. M. P. Syvitski (Ed.), Principles, methods and application of particle size analysis (pp. 3e21). Cambridge, UK: Cambridge University Press.

MERRIL, W. C.; FOX, K. A. **Estatística Econômica**: uma introdução. Tradução de Alfredo Alves de Faria e José Peres Netto. Atlas, 1980.

MILONE, G., **Estatística Geral e Aplicada**. São Paulo: Centage Learning, 2009. Capítulo 12

NAGUIB, M.; BEDAIWY, A.. A simplified approach for determining the hydrometer's dynamic settling depth in particle-size analysis. **Catena**, Egypt, v. 97, n. 1, p.95-103, maio 2012.

NOBILE, F. O.; NUNES, H. D.; BALDOCCHI, V. O. Metodologias para determinação da granulometria do solo. **Holos Environment**, Barretos, v. 14, n. 2, p.162-174, fev. 2014.

PAIVA, A. Q. et al. PROPRIEDADES FÍSICO-HÍDRICAS DE SOLOS DE UMA TOPOSSEQUÊNCIA DE TABULEIRO DO ESTADO DA BAHIA. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 11, n. 35, p.2295-2302, nov. 2000.

PAPINI, C. J. **ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA**. 2003. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

PAPINI, C. J.; LEAL NETO, Ricardo Mendes. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE PÓS METÁLICOS POR DIFRAÇÃO DE LASER VIA SECA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** . Foz do Iguaçu: Cbecima, 2006. p. 5024 - 5035. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

Particle Size Characterization, NIST Recommended Practice guide - Special Publication PYE, Kenneth; BLOTT, Simon J.. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. **Forensic Science International**, Inglaterra, v. 144, n. 1, p.19-27, fev. 2004.

RAMASWAMY, V.; RAO, P. S.. Grain Size Analysis of Sediments from the Northern Andaman Sea: Comparison of Laser Diffraction and Sieve-Pipette Techniques. **Journal Of Coastal Research**. Florida, p. 1000-1009. jul. 2006.

REED, J. S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing, New York: John. RHODES, Martin. **Introduction to Particle Technology**. 2. ed. Australia: Wiley, 2008. RODRÍGUEZ, J. Germán; URIARTE, Adolfo. Laser Diffraction and Dry-Sieving Grain Size Analyses Undertaken on Fine- and Medium-Grained Sandy Marine Sediments:: A note. **Journal Of Coastal Research**. Florida, p. 257-264. jan. 2009.

RYŚAK, Magdalena; BIEGANOWSKI, Andrzej. Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. **Journal Of Plant Nutrition And Soil Science**. Poland, p. 624-633. ago. 2011.

SATO, M. K. et al. Métodos de análise textural para solos do Estado do Pará. **Ciências Agrárias**, Belém, v. 58, n. 1, p.90-95, mar. 2015.

SHEIN, E. V.. The Particle-Size Distribution in Soils: Problems of the Methods of Study, Interpretation of the Results, and Classification. **Eurasian Soil Science**, Moscow, v. 42, n. 3, p.284-291, fev. 2008.

SILVA, R. P. **Simulação e Análise do Desempenho de um Laboratório Analítico em um cenário auto-sustentável**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SPERAZZA, M. L.; MOORE, J. N.; HENDRIX, M. S. HIGH-RESOLUTION PARTICLE SIZE ANALYSIS OF NATURALLY OCCURRING VERY FINE-GRAINED SEDIMENT THROUGH LASER DIFFRACTOMETRY. **Journal Of Sedimentary Research**. Montana, p. 736-746. set. 2004.

STEFANO, C. Di; FERRO, V.; MIRABILE, S.. Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods. **Biosystems Engineering**, Italy, v. 6, n. 1, p.205-215, mar. 2010.

TAYLOR, D. W.. **FUNDAMENTALS OF SOIL MECHANICS**. Nova York: John Wiley & Sons, 1948.

VARGAS, M. **Introdução à Mecânica dos Solos**. São Paulo: Editora Mcgraw-hiÇÇ do Brasil, Ltda, 1977.

VIANA, J. H. M.; FERREIRA, R. O.. Análise granulométrica e problemas de dispersão:: resultados preliminares na determinação e caracterização da fração silte.. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais**. Porto Alegre: SbcS, 2007. p. 1 - 3.

VIRGILLITO, Salvatore B. **Estatística Aplicada**; 1. ed. – São Paulo: Saraiva, 2017.

WEIPENG, Wang et al. Critical Evaluation of Particle Size Distribution Models Using Soil Data Obtained with a Laser Diffraction Method. **Plos One**, China, v. 10, n. 4, p.1-18, abr. 2015.

WEN, B.; AYDIN, A.; DUZGOREN-AYDIN, N. S. A Comparative Study of Particle Size Analyses by Sieve-Hydrometer and Laser Diffraction Methods. **Geotechnical Testing Journal**. Hong Kong, p. 434-442. dez. 2002.

XU, R., **Particle Characterization:: Light Scattering Methods**. Miami: Kluwer Academic Publishers, 2002.

ZAUBERAS, R.T; RIELLA,H.G. A influência do quartzo na ocorrência de defeitos em azulejos. In:44 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2000, São Paulo-SP, 2000.